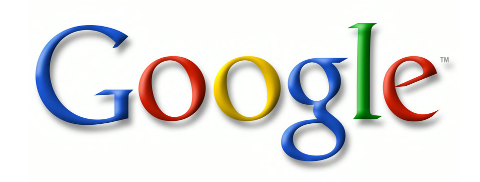
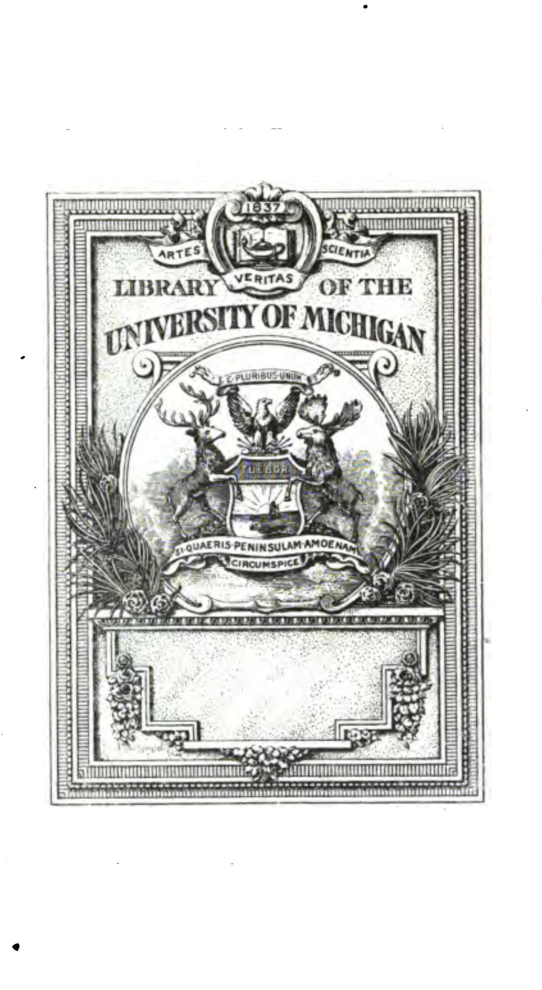
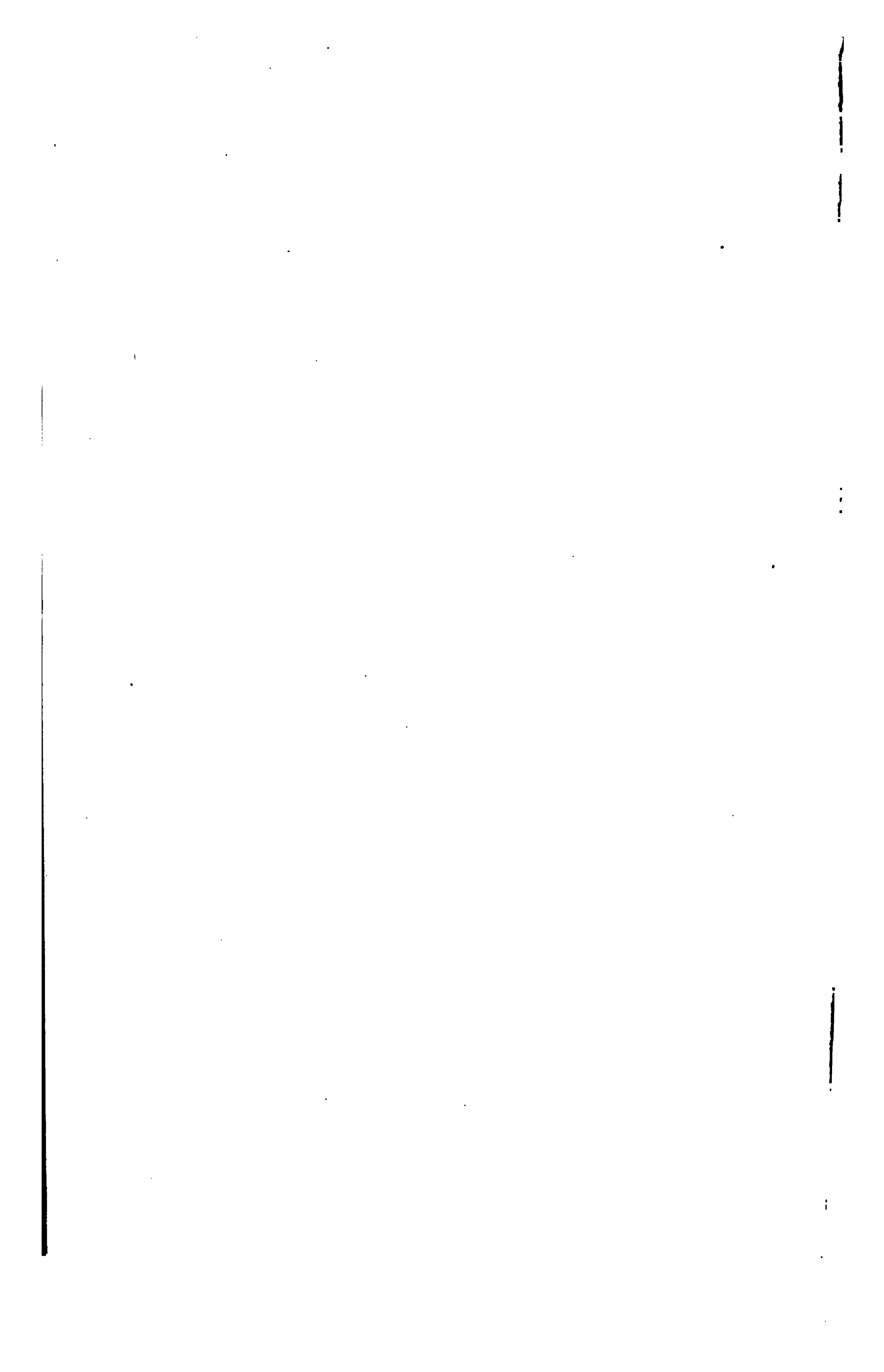



1837
ARTES
SCIENTIA
VERITAS
LIBRARY OF THE
UNIVERSITY OF MICHIGAN
E PLURIBUS UNUM
TUEBOR
SI QUAERIS PENINSULAM AMOENAM
CIRCUMSPICE

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SIXIÈME SÉRIE.

1893.

III

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, PASTEUR, FRIEDEL,
MASCART.

SIXIÈME SÉRIE. — TOME XXX.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(en face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1893

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE.

SUR QUELQUES NOUVEAUX CHLORURES DOUBLES;

PAR M. A. CHASSEVANT.

INTRODUCTION.

L'étude des combinaisons des sels entre eux est un sujet inépuisable et toujours intéressant; elle permet de faire ressortir les analogies et les différences qui existent entre les divers corps et permet de vérifier ou modifier les classifications des corps simples.

Aussi les chimistes se sont-ils livrés de tout temps à l'étude des sels doubles. C'est à des travaux de cette nature que l'on doit la classe des aluns, et l'on a pu démontrer ainsi l'analogie des métaux appartenant à la série magnésienne.

Les combinaisons des sels haloïdes entre eux ont aussi excité la sagacité des chimistes.

Cette étude fut entreprise méthodiquement par Bonsdorff en 1827. Il voulait démontrer que les chlorures, ne pouvant pas être assimilés aux autres sels puisqu'ils ne contenaient pas d'oxygène et n'étaient que des composés binaires, devaient, en se combinant entre eux, donner de véritables sels analogues aux composés ternaires formés avec l'oxygène. Il les appelait des *chlorosels*.

Bonsdorff, considérant le chlore comme un élément semblable à l'oxygène, supposait que les combinaisons du

chlore avec les métalloïdes jouaient le rôle d'acides; tandis que l'union du chlore et des métaux, formant de véritables bases, pouvait se combiner avec un chlorure acide pour donner naissance à un chlorosel.

Malheureusement, les chlorures des métalloïdes sont difficiles à obtenir purs. Ils sont très instables et se dissocient tous en présence de l'eau, ce qui empêche de les faire réagir sur les chlorures métalliques pour préparer des sels doubles. Bonsdorff a supposé que, de même que les oxydes de certains métaux peuvent être considérés comme des acides et les autres comme des bases, les chlorures des métaux alcalins et alcalino-terreux jouaient le rôle de base, et que ceux des deux dernières familles, platine, or, mercure, jouaient le rôle d'acide.

Ce sont ces deux derniers que Bonsdorff a choisis et dont il a étudié méthodiquement toutes les combinaisons avec les autres chlorures.

Cette théorie, qui considérait les chlorures comme de véritables sels ne fut pas admise par Berzélius. Dans son *Traité de Chimie*, il considère les chlorures comme des sels doubles analogues aux sulfates doubles.

Dumas, au contraire, admettait la théorie de Bonsdorff. M. Dehérain, dans sa thèse, 1859, entreprit de démontrer le bien-fondé de ces vues théoriques. Dans des expériences ingénieuses, il déplaça un chloracide par un autre chloracide et une chlorobase par une autre chlorobase, et il démontrait que ces chlorosels se comportaient entre eux comme des sels simples, vis-à-vis de la loi de Berthollet.

Ces discussions théoriques ont engendré de nombreux travaux sur les combinaisons des chlorures entre eux et le nombre des chlorures doubles connus est très considérable.

Lorsqu'on aborde cette question, on s'aperçoit que les combinaisons des chlorures des métaux précieux, or, mercure, platine, ont été étudiées avec grand soin et que

beaucoup d'auteurs se sont occupés de cette classe de composés. Les travaux sur les chloroplatinates, chloroplatinites et chlorures doubles de mercure sont exposés dans tous les Traités de Chimie, ce qui s'explique par la grande importance de ces composés.

Les savants qui ont découvert et étudié les métaux rares se sont aussi occupés des combinaisons de leurs chlorures avec les chlorures alcalins. Mais, lorsqu'on étudie les métaux ordinaires appartenant à la série du fer et du cuivre, les travaux sur leurs chlorures doubles sont rares et généralement anciens. Ils sont, en outre, épars un peu partout, et l'on ne peut arriver à les connaître que par des recherches laborieuses.

En faisant ces recherches, j'ai remarqué que les combinaisons des chlorures métalliques avec le chlorure de lithium ont été jusqu'ici peu étudiées. On se contente, la plupart du temps, de signaler ces composés en leur attribuant des qualités analogues à celles des chlorures doubles formés par le chlorure de potassium et les chlorures métalliques.

C'est ce qui m'a suggéré l'idée d'étudier les combinaisons des chlorures des métaux de la série du fer et du cuivre avec le chlorure de lithium.

L'exposition des résultats de cette étude fournira le sujet de cette Thèse.

Dans une première Partie, j'exposerai les modes de formation, les propriétés générales, la constitution des chlorures doubles que j'ai obtenus en combinant les chlorures métalliques du manganèse, fer, nickel, cobalt, cuivre, cadmium, étain avec le chlorure de lithium.

Je décrirai en même temps les précautions qu'on doit prendre pour recueillir et conserver ces composés, ainsi que les méthodes d'analyses que j'ai employées pour déterminer leurs formules.

Je ferai à propos de chacun de ces métaux et à côté des composés nouveaux que j'ai obtenus, la description des

chlorures doubles connus formés par ces métaux avec les chlorures alcalins.

Ce rapprochement permettra au lecteur de se rendre compte des rapports et des différences qui existent entre ces composés.

Dans une seconde Partie, je ferai ressortir ces ressemblances et ces différences par la comparaison de ces chlorures doubles entre eux et avec les chlorhydrates de chlorure formés avec ces mêmes métaux.

PREMIÈRE PARTIE.

GÉNÉRALITÉS.

Les chlorures sont des sels solubles à la température ordinaire, ils sont fusibles à des températures peu élevées et presque tous volatils ou décomposables par la chaleur.

Ils sont solubles dans l'eau à l'exception du chlorure d'argent, sous-chlorure de mercure, sous-chlorure de cuivre et du chlorure de plomb, qui est soluble dans l'eau bouillante et se dépose par refroidissement.

Deux méthodes s'offrent à nous pour préparer les chlorures doubles :

1° La voie sèche;

2° La voie humide.

On prépare les chlorures doubles par voie sèche en fondant, dans un creuset de porcelaine ou dans une nacelle, les deux chlorures que l'on veut combiner en proportions convenables, et en laissant refroidir lentement le mélange.

MM. Berthelot et Ilosway [1] ont étudié d'une façon complète, et avec les données thermiques, les conditions de formation des chlorures doubles par ce procédé.

---

[1] BERTHELOT et ILOSWAY, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIX, p. 201.

Ils ont constaté que les chlorures doubles obtenus par voie sèche se divisent en deux catégories. Les uns sont stables et peuvent durer indéfiniment à la température ordinaire : tels sont les chlorures doubles de potassium et de magnésium, calcium, cuivre, etc.

Les autres, au contraire, se transforment lentement, après refroidissement, en un mélange de leurs deux composants comme le chlorure double de sodium et de baryum, etc.

Ces chlorures doubles jouent un grand rôle dans les expériences de reproductions minérales que les chimistes ont réalisées par voie ignée, en intervenant dans les réactions, à cause de leur grande fusibilité, de leur formation à certaines températures et de leur facile dissociation pendant et après le refroidissement.

MM. Berthelot et Ilosway ont démontré que la stabilité ou la facile décomposition de ces composés dépend de la quantité de chaleur dégagée pendant la réaction, quantité qui peut être positive ou négative.

La Thermochimie vient encore nous donner l'explication de ces phénomènes inverses si intéressants à constater et dont l'application a permis aux chimistes de réaliser ces belles reproductions minéralogiques.

On obtient les chlorures doubles par voie humide en évaporant et laissant refroidir une solution contenant des proportions convenables de deux chlorures dont on veut obtenir le sel double.

Ces cristaux, solubles le plus souvent dans l'eau, ne se reproduisent généralement pas lorsqu'on les a redissous pour les purifier par recristallisation ; car ils ne sont stables en solution qu'en présence d'un excès de l'un et quelquefois des deux composants. Ces sels sont généralement bien cristallisés et contiennent presque toujours de l'eau de cristallisation.

Je me suis servi, pour préparer les chlorures doubles que j'ai étudiés, de la voie humide.

Je donnerai à propos de chaque composé les précautions spéciales à prendre pour éviter sa décomposition, car tous les sels doubles que j'ai obtenus sont déliquescents et éminemment décomposables par l'humidité.

I. — Manganèse.

Chlorure double de manganèse et de lithium.

$2MnCl, LiCl, 6HO$.

On obtient le composé en mélangeant un équivalent de chlorure de manganèse en solution concentrée avec un équivalent de chlorure de lithium en solution sirupeuse.

Si l'on abandonne le mélange des deux solutions à lui-même, il ne tarde pas à se déposer du chlorure de manganèse cristallisé. La liqueur se décolore et le chlorure de lithium reste en solution. Si, au contraire, on concentre la liqueur au bain-marie, la couleur rose de la solution devient jaune paille. On met alors la capsule dans le vide sur l'acide sulfurique. Il se dépose pendant le refroidissement de longues aiguilles transparentes rosées sans que la solution, qui était jaune, change de couleur.

Ces cristaux constitués par le chlorure double de manganèse et de lithium sont très déliquescents. Abandonnés à l'air libre sur une feuille de papier, ils se décomposent; le chlorure de lithium entre en solution et le chlorure de manganèse restant à l'état solide forme une masse opaque spongieuse qui conserve la forme du cristal primitif.

Si on laisse les cristaux dans une atmosphère desséchante, on les voit au bout de quelque temps devenir opaques, ils se sont effleuris en perdant les 6 équivalents d'eau de cristallisation; mais, si l'on a fait intervenir le vide, ils perdent du chlore en même temps et prennent une teinte brune à cause de la formation d'oxyde de manganèse.

Lorsqu'on veut redissoudre le sel ainsi décomposé, il

reste une poudre brune insoluble daus l'eau, difficilement solide dans les acides et constituée par de l'oxyde salin de manganèse.

Chauffé à 120°, ce sel perd son eau de cristallisation. Les cristaux deviennent opaques, pâlissent, prennent une couleur chair clair.

En même temps que l'eau s'en va, on observe un dégagement d'acide chlorhydrique et, si l'on poursuit l'action de la chaleur, on tarde pas à voir le sel brunir par suite de la formation de l'oxyde.

Cette facile décomposition du chlorure double et ce départ de l'acide chlorhydrique sont dus à un véritable phénomène de dissociation.

M. Troost ([1]) a démontré, dans son travail sur le lithium et ses composés, que, lorsqu'on chauffe une solution de chlorure de lithium concentrée, le chlorure se décompose sous l'action de l'eau et sous l'influence de la chaleur pour donner de la lithine et de l'acide chlorhydrique qui se dégage.

Aussi, pour obtenir du chlorure de lithium sec par calcination, conseille-t-il d'ajouter du chlorhydrate d'ammoniaque à la solution pour empêcher la décomposition.

Il se passe ici un phénomène analogue, le chlorure de lithium est décomposé par l'action de la chaleur en présence des 6 équivalents d'eau en lithine et acide chlorhydrique.

Cette lithine agit à son tour sur le chlorure de manganèse pour le transformer en oxyde et se recombiner avec le chlore.

Cette réaction est, du reste, conforme aux principes de la Thermochimie, elle dégage $16^{Cal},4$, ce que montre l'équation suivante :

$$\underset{56^{Cal}}{MnCl} + \underset{70^{Cal}}{LiO} = \underset{47^{Cal},4}{MnO} + \underset{95^{Cal}}{LiCl} + 16^{Cal},4.$$

([1]) TROOST, *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI.

Ayant constaté que la décomposition du chlorure de lithium n'était due qu'à une dissociation et que l'action inverse avait lieu à froid, j'ai pensé qu'au milieu d'une atmosphère saturée de gaz, acide chlorhydrique sec, l'eau de cristallisation seule s'en irait sous l'influeuce de la chaleur et du courant d'air sec saturé de gaz acide chlorhydrique.

L'expérience a vérifié ces vues théoriques, et c'est grâce à ce procédé que j'ai pu doser l'eau de cristallisation de ce sel et de tous les chlorures doubles de lithium, qui tous éprouvent la même décomposition sous l'influence de la chaleur.

Je décrirai plus loin la disposition de l'appareil dont je me suis servi pour dessécher les cristaux en évitant leur dissociation.

Lorsqu'on veut dissoudre ces cristaux de chlorure double dans l'eau, ils se décomposent et l'on obtient une solution rosée, dans laquelle le chlorure de manganèse se trouve en liberté. En présence d'un excès de chlorure de lithium, cette solution redevient jaune et laisse, par évaporation, déposer le sel double, qui s'est reconstitué, en aiguilles semblables à celles qu'on a dissoutes.

Ce chlorure double n'est stable en solution qu'en présence d'un excès de chlorure de lithium.

Pour recueillir ces cristaux sans les décomposer, il faut, après les avoir rapidement essorés, les exposer jusqu'à dessiccation complète dans une atmosphère déjà bien sèche et restant en contact avec l'acide sulfurique. Puis, lorsqu'ils sont secs, il faut les enfermer rapidement dans des flacons bouchés à l'émeri, privés préalablement de toute trace d'humidité et qui devront être paraffinés.

Ces cristaux répondent à la formule

$$2\,MnCl, LiCl, 6HO.$$

	Calculé.	Trouvé.
Mn	24.71	24,65
Li	3,15	3,25
Cl	47,86	47,70
HO	24,28	24,15
	100,00	

Le manganèse a été dosé à l'état d'oxyde salin après calcination. La séparation du manganèse a été effectuée en le transformant en bioxyde par le courant électrique, suivant la méthode de M. le professeur Riche ([1]).

On a aussi vérifié les résultats obtenus en précipitant le bioxyde de manganèse par l'ammoniaque et l'eau oxygénée, suivant la méthode de M. Ad. Carnot ([2]); les résultats obtenus par ces deux procédés sont concordants.

Le lithium a été dosé à l'état de sulfate par évaporation et calcination après séparation du manganèse.

J'ai vérifié les résultats obtenus en précipitant la lithine dans la solution débarrassée du manganèse par le fluorure d'ammonium en présence de l'ammoniaque, suivant le procédé de M. Ad. Carnot ([3]).

Les résultats trouvés sont les mêmes que ceux qu'on obtient par évaporation et par calcination; aussi m'en suis-je tenu à ce dernier procédé qui est plus rapide et avec lequel il est plus facile d'éviter les pertes.

L'eau de cristallisation était difficile à doser; car, soit dans le vide sur l'acide sulfurique, soit par la chaleur à l'étuve, ce sel double se décompose en perdant du chlore en même temps que son eau.

Cette décomposition du chlorure et le départ du chlore, comme je l'ai expliqué plus haut, étant dus à une véritable dissociation du chlorure de lithium, il était ration-

([1]) RICHE, *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 251.

([2]) AD. CARNOT, *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. II.

([3]) *Ibid.*

nel de penser que, si l'on mettait ce composé en présence d'une atmosphère contenant déjà du gaz chlorhydrique sous une certaine tension, on parviendrait à éviter cette décomposition, et que si cette atmosphère était sèche, elle enlèverait l'eau de cristallisation.

C'est pour réaliser ces conditions que j'ai disposé l'appareil suivant; je puis dire que j'ai pleinement réussi, et que j'ai pu, grâce à ce dispositif, dessécher tous les chlorures doubles que j'ai étudiés sans observer des pertes de chlore.

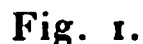
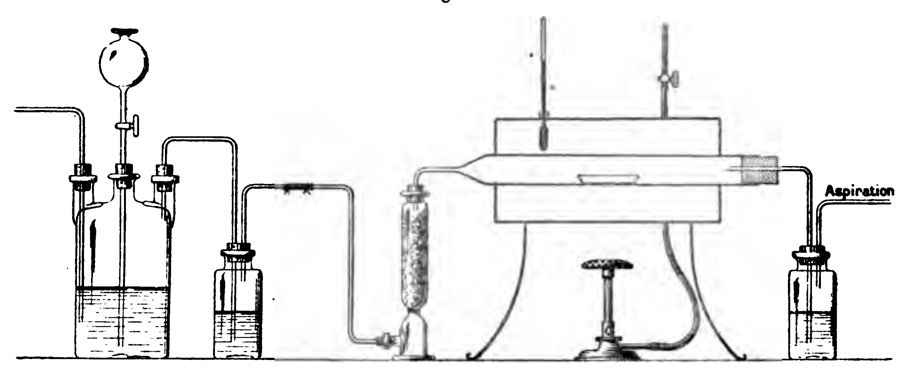


Fig. 1.



Cet appareil se compose d'un tube de verre de gros diamètre, dans lequel on peut facilement introduire des nacelles en porcelaine contenant le sel à analyser.

Ce tube peut être chauffé par un bain d'huile à toutes les températures jusqu'à 120°, et même au delà, et être maintenu facilement à ces températures.

Ce tube est en relation, d'une part, avec un aspirateur, d'autre part, avec un appareil producteur de gaz chlorhydrique sec dans lequel passe un courant d'air ou de gaz inerte qui s'y sature d'acide chlorhydrique gazeux.

Je produis du gaz acide chlorhydrique en faisant tomber une solution d'acide chlorhydrique pur du commerce dans de l'acide sulfurique. L'acide sulfurique se trouve

placé dans un flacon de $1^{lit},5$ à trois tubulures; dans la tubulure centrale s'engage un tube à brome, effilé à son extrémité, qui plonge dans l'acide sulfurique et dans la boule duquel se trouve la solution d'acide chlorhydrique.

Les deux autres tubulures servent à l'arrivée et au départ de l'air ou du gaz inerte, qui, en barbotant dans l'acide sulfurique comme dans un flacon laveur, se sature d'acide chlorhydrique.

L'air aspiré est privé d'humidité avant et après son mélange avec l'acide chlorhydrique gazeux, en passant sur la pierre ponce sulfurique. Il se rend ensuite dans le tube où se trouvent les cristaux à dessécher.

L'analyse du sel, avant et après sa dessiccation, a donné les résultats suivants :

	I.	II.	III.	IV.	Calculé.
Chlore........	47,65	47,45	47,70	47,56	47,86

Les dosages I et III ont été effectués sur le sel avant sa dessiccation, les analyses II et IV ont été faites après.

Le chlore a été dosé par pesée après séparation à l'état de chlorure d'argent.

Chlorure double de manganèse et d'ammonium.

On a décrit deux combinaisons de chlorure de manganèse avec le chlorhydrate d'ammoniaque.

La première, répondant à la formule $MnCl, AzH^4Cl, HO$, a été obtenue par Rammelsberg ([1]) en faisant cristalliser par évaporation un mélange à équivalents égaux de chlorhydrate d'ammoniaque et de protochlorure de manganèse.

Le manganèse a été dosé à l'état d'oxyde salin, l'ammoniaque à l'état de chloroplatinate.

([1]) RAMMELSBERG, *Pog. Ann.*, t. XCIV, p. 507.

	Calculé.	Trouvé.
Mn..................	21,03	21,97
AzH^4..............	14,08	14,34
Cl...................	»	56,52
HO.................	»	7,17

Hautz ([1]) signale un autre sel double répondant à la formule

$$AzH^4Cl,\ 2MnCl,\ 4HO,$$

dans lequel la quantité de manganèse est double de celle du précédent et qui se rapproche du chlorure double de lithium que j'ai obtenu. Il le prépare en mélangeant 1 équivalent de chlorhydrate d'ammoniaque avec 2 équivalents de chlorure de manganèse en solution concentrée.

Il a obtenu des cristaux rose pâle. A 100°, ce composé perd 3 équivalents d'eau, le quatrième équivalent reste combiné avec le chlorure jusqu'à 120°.

Les dosages effectués par Hautz ont donné pour le sel quadrihydraté :

	Calculé.	Trouvé.
AzH^4...............	8,32	8,20
Mn..................	25,90	»
Cl...................	49,12	»
4HO................	16,66	17,4

Les analyses du sel monohydraté ont donné :

	Calculé.	Trouvé.
AzH^4...............	9,84	»
Mn..................	29,54	28,69
Cl...................	55,76	55,52
HO.................	4,86	4,09

([1]) HAUTZ, *Ann. der Chem. und Pharm.*, Bd. 66, p. 285.

II. — Fer.

Protosels.

Chlorure double de fer et de lithium

$2FeCl, LiCl, 6HO$

s'obtient lorsqu'on évapore et que l'on fait cristalliser, à l'abri de l'oxygène de l'air, une solution contenant équivalents égaux de protochlorure de fer et de chlorure de lithium. Pour obtenir ce corps pur, je me suis servi du dispositif suivant :

Je prends un ballon muni d'un bouchon de caoutchouc percé de deux trous. Un tube s'engage dans chacun d'eux; ces tubes doivent pouvoir plonger au fond du ballon ou être retirés jusqu'à l'entrée du col, suivant le besoin, sans que pour cela le bouchage cesse d'être hermétique.

Je mets l'un de ces tubes en communication avec un appareil producteur d'acide carbonique privé d'air, tandis que l'autre plonge dans un flacon laveur qui est destiné à éviter les rentrées d'air, lorsque le courant d'acide carbonique vient à s'interrompre.

J'attaque directement, dans le ballon, le fer par l'acide chlorhydrique en mettant 1 équivalent de fer pour 2 équivalents d'acide chlorhydrique et en ayant soin de ne mettre que la quantité d'eau nécessaire pour obtenir une solution, concentrée à chaud, de protochlorure de fer.

Lorsque l'attaque est terminée, je fais passer le courant d'acide carbonique pour en remplir tout l'appareil; puis, débouchant le ballon, j'y projette 1 équivalent de carbonate de lithine pur que j'ai préalablement mis dans un flacon plein d'acide carbonique pour que la poudre en tombant n'entraîne pas d'oxygène, ce qui altérerait le produit.

Je rebouche vivement et j'ai soin, pendant toute cette manipulation, de faire passer un courant rapide d'acide

carbonique pour empêcher l'air de rentrer dans le ballon.

Le carbonate de lithine dégage du reste, en se transformant en chlorure, de l'acide carbonique, ce qui empêche encore la rentrée de l'air.

Lorsque cette réaction est terminée, il ne faut pas laisser refroidir la solution, car le chlorure de fer se déposerait seul.

Il faut concentrer encore la liqueur d'environ les deux tiers; elle prend alors une teinte légèrement vert jaunâtre et laisse déposer en refroidissant de longues aiguilles transparentes vertes, constituées par le chlorure double.

Il faut, bien entendu, continuer tout le temps de l'évaporation et du refroidissement le courant d'acide carbonique, pour éviter la rentrée de l'air et empêcher l'oxydation de la liqueur.

Une fois les cristaux bien formés, on retourne le ballon toujours bouché le goulot en bas. On laisse égoutter les cristaux qui restent suspendus dans l'intérieur du ballon et l'on fait écouler la solution mère dans un flacon rempli de gaz acide carbonique.

On sèche ces cristaux au moyen d'un courant d'acide carbonique privé de toute trace d'humidité par son passage dans plusieurs flacons laveurs contenant de l'acide sulfurique et de la ponce sulfurique.

On recueille alors rapidement ces cristaux que l'on renferme dans un flacon plein d'acide carbonique. Ce flacon est placé au fond d'une cuve remplie aussi d'acide carbonique et dans laquelle arrive un courant de ce gaz produit par des appareils continus bien purgés d'air. On profite de la grande densité de cet acide pour éviter aux cristaux du chlorure double tout contact avec l'air pendant le transvasement.

Pour faire une prise d'essai de ce sel, on prend un petit flacon rodé rempli d'acide carbonique et taré dans ces conditions.

On place ce flacon dans la cuve remplie de ce gaz et l'on y fait passer les cristaux que l'on veut analyser.

Une seconde pesée donnera par différence le poids du sel qui constitue la prise d'essai.

Les pesées faites par ce procédé sont entachées d'une cause d'erreur que l'on ne peut éviter, mais qui est négligeable en face de celles qui sont inhérentes aux manipulations auxquelles on doit soumettre ce corps pour déterminer sa formule.

Le poids réel de la prise d'essai est plus fort que celui indiqué par la balance, d'une quantité précisément égale au volume occupé par cette prise d'essai multiplié par le rapport de la densité de l'acide carbonique avec celle de l'air.

Dans la pratique, cette valeur est inférieure à $0^{mgr},1$, car les prises d'essai sont rarement supérieures à 1^{gr} et la densité des corps employés est supérieure à celle de l'eau. Elle est donc parfaitement négligeable et ne fausse pas les dosages effectués pour déterminer la formule.

Ce sel répond à la formule $2FeCl, LiCl, 6HO$. Il est analogue, comme forme cristalline et comme composition, au chlorure double de manganèse et de lithium.

	Calculé.	Trouvé.
Fe	25,05	26,10
Cl	47,65	46,90
Li	3,14	3,20
HO	24,16	25,10

Le fer a été dosé à l'état d'oxyde de fer Fe^2O^3, après oxydation par l'acide azotique et précipitation par l'ammoniaque.

Le chlore a été dosé comme pour le chlorure double de manganèse, par pesée à l'état de chlorure d'argent.

La lithine à l'état de sulfate.

L'eau, dans l'appareil que j'ai décrit à propos du dosage de l'eau dans le chlorure de manganèse, en substituant à l'air un courant d'acide carbonique pur et sec.

Chlorure double de fer et d'ammonium

$FeCl, AzH^4Cl$,

décrit par Berzélius dans son *Traité de Chimie*; a été obtenu pour la première fois par Hisinger et Berzélius [1], en mêlant ensemble, équivalent à équivalent, les solutions concentrées chaudes des deux sels qu'ils laissèrent refroidir lentement. Il se dépose des cristaux vert bleuâtre constitués par le sel double contenant de l'eau de cristallisation.

Boettiger a obtenu le même composé par une autre méthode : en faisant bouillir de la limaille de fer avec du chlorhydrate d'ammoniaque, il se dégage de l'hydrogène et de l'ammoniaque et le chlorure double cristallise par refroidissement.

Chlorure double de fer et de potassium.

$Fe Cl, K Cl$,

est décrit aussi par Berzélius ; il se forme dans les mêmes conditions que le chlorure double d'ammonium et cristallise de la même façon.

Sels de fer au maximum.

Le perchlorure de fer est aussi capable de donner naissance à des sels doubles en se combinant avec les chlorures alcalins.

Fritzsche [2] le premier a signalé les chlorures doubles ferrico-potassiques et ferrico-ammoniques.

Il les préparait de la façon suivante : il ajoutait une solution de chlorure de potassium ou de chlorure d'ammonium à un excès de perchlorure de fer et évaporait jusqu'à cristallisation ; ces sels doubles se déposent en

---

(1) Hisinger, *Gilb. Ann.*, t. XXVII, p. 273.

(2) Fritzsche, *Jour. für prakt. Chem.*, t. XVIII, p. 483.

cristaux hémitropiques rouges et répondent aux formules

$$2KCl, Fe^2Cl^3, 2HO.$$
$$2AzH^4Cl, Fe^2Cl^3, 2HO.$$

M. Neumann [1] a repris dernièrement l'étude de ces composés dans un travail sur les chlorures doubles formés par les sesquichlorures. Pour les préparer, il sature à chaud une solution de chlorure ferrique dans de l'acide chlorhydrique fumant, ajoute le chlorure à combiner, filtre rapidement sur du coton de verre et laisse refroidir.

Le chlorure double cristallise facilement.

Il décrit deux combinaisons de chlorure de fer avec les chlorures alcalins :

Le chlorure double de potassium

$$2KCl, Fe^2Cl^3, 2HO,$$

qui est de couleur rouge brun;

Le chlorure double d'ammonium

$$2AzH^4Cl, Fe^2Cl^3, 2HO.$$

J'ai obtenu, en suivant cette méthode et en substituant le chlorure de lithium au chlorure de potassium, des cristaux rouge grenat foncé très déliquescents, qu'il m'a été impossible de recueillir et d'analyser; ces cristaux étaient accolés les uns aux autres comme les feuillets d'un livre, très nets et transparents.

Toutes tentatives pour les séparer de leur eau mère et pour les sécher restèrent infructueuses; ils tombaient immédiatement en déliquescence et laissaient un résidu pulvérulent constitué par l'oxyde de fer.

En faisant cristalliser du chlorure de lithium mélangé avec une solution de perchlorure de fer, on obtient, si le chlorure de lithium est suffisamment concentré, des cristaux de ce sel colorés en jaune clair, constitués exclusi-

---

[1] NEUMANN, *Liebig. Ann. Chem.*, t. CCXLIV, p. 329-348.

vement par du chlorure de lithium Li Cl et isomorphe avec les cristaux de chlorure de lithium non coloré; ces cristaux doivent leur coloration à des traces de fer qu'ils ont entraînées mécaniquement en cristallisant.

Genth ([1]) a déjà signalé un phénomène semblable à propos du chlorhydrate d'ammoniaque qu'il avait fait cristalliser dans les mêmes conditions.

Cette coloration n'est pas propre au chlorure de lithium ni au chlorhydrate d'ammoniaque; tous les chlorures alcalins se colorent de la même façon si leur cristallisation a lieu dans des conditions analogues.

Le perchlorure de fer n'est pas le seul susceptible de colorer les cristaux. J'ai observé le même phénomène en faisant cristalliser du chlorure de lithium en présence du chlorure de nickel. Les cristaux de chlorure de lithium contenant des traces de chlorure de nickel prennent alors la couleur jaune paille du chlorure de nickel anhydre.

III. — Nickel.

Chlorure double de nickel et de lithium

$2 NiCl, LiCl, 6 HO$.

Lorsqu'on mélange, équivalent à équivalent, deux solutions chaudes concentrées de chlorure de nickel et de chlorure de lithium, et qu'on laisse refroidir ce mélange dans le vide sur l'acide sulfurique, on obtient une croûte de petits cristaux présentant une coloration jaune d'or légèrement verdâtre. Ces petits cristaux sont déliquescents et ne tardent pas, si on les laisse à l'air libre, à se liquéfier et à devenir verts.

Par un mécanisme déjà décrit à propos du chlorure double de manganèse, le chlorure de lithium imprègne le papier et le chlorure de nickel s'empare de l'eau pour donner un chlorure de nickel hydraté de couleur verte.

([1]) Genth, *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXI, p. 164.

Ce chlorure double a la même couleur que le chlorure de nickel anhydre : il contient cependant de l'eau de cristallisation, même en proportion assez considérable. Nous avons déjà observé ce même phénomène à propos du chlorure de manganèse, et il sera encore beaucoup plus net dans les composés formés avec les chlorures de cobalt, de cuivre, que nous allons maintenant étudier.

Je reviendrai, du reste, sur ce sujet à la fin de ce travail.

Lorsqu'on a desséché rapidement ce sel à la température ordinaire, on peut le conserver dans un flacon bien bouché.

Ce sel est soluble dans l'alcool, il donne une solution verte d'où se dépose une poudre jaune d'or formée de petits cristaux microscopiques, analogues à ceux obtenus dans l'eau ; leur composition est la même.

Le dosage du chlore dans les cristaux provenant de la solution aqueuse et dans ceux déposés de la solution alcoolique donne des résultats identiques.

	Sel cristallisé dans l'eau.		Sel cristallisé dans l'alcool.	
	I.	II.	III.	IV.
Cl pour 100..	47,02	47,10	46,90	47,01

Lorsqu'on chauffe ces cristaux dans un tube à essai, ils perdent leur eau de cristallisation, qui va se condenser dans la portion refroidie du tube. Il se dégage en même temps de l'acide chlorhydrique.

Le sel change de couleur et devient brun clair. Lorsqu'on le redissout dans l'eau, il reste au fond de la solution une poudre brune insoluble.

Il se passe là une réaction identique à celle qu'on a observée pour le sel de manganèse; cette réaction peut être prévue par la Thermochimie.

$$\underset{7^{Cal},3}{\mathrm{NiCl}} + \underset{70^{Cal}}{\mathrm{LiO}} = \underset{37^{Cal}}{\mathrm{NiO}} + \underset{95^{Cal}}{\mathrm{LiCl}} + 18^{Cal},4.$$

Ce composé répond à la formule

$$2NiCl, LiCl, 6HO.$$

Les résultats trouvés à l'analyse sont les suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Cl................	46,98	47,02
Ni................	26,12	26,05
Li................	3,08	3,15
HO...............	23,82	24,00

Le nickel a été dosé au moyen de l'électrolyse, suivant la méthode indiquée par M. le professeur Riche; après avoir transformé le chlorure en sulfate, on a soumis la solution à l'action de deux éléments Bunsen, après l'avoir légèrement acidulée avec de l'acide sulfurique, en la chauffant à 70°.

On a obtenu

I.	II.	Calculé.
26,05	25,94	26,12

Par séparation du nickel à l'état de sulfure précipité par le sulfhydrate d'ammoniaque, puis dosage à l'état métallique après réduction du sulfure au rouge par l'hydrogène, suivant la méthode de Rose, on a obtenu les résultats suivants :

III.	IV.
25,91	26,17

Pour rassembler le précipiter et éviter qu'il ne passe à travers le filtre, je l'ai traité par l'acide acétique.

Cette méthode est très recommandable et m'a donné d'excellents résultats. Voici comment on doit opérer :

Commencer par précipiter le nickel par le sulfhydrate d'ammoniaque; puis, lorsque la précipitation est complète, et même s'il y a un léger excès de sulfhydrate d'ammoniaque, ajouter, goutte à goutte, de l'acide acétique; la liqueur se décolore et tout le précipité s'agglomère. Il ne reste plus qu'à séparer le sulfure de nickel.

La présence d'un excès d'acide acétique est sans inconvénient. J'ai observé que le sulfure, soumis en présence d'un grand excès d'acide acétique à la chaleur du bain-marie pendant une heure, n'était pas attaqué et que la solution, parfaitement incolore, ne contenait pas de nickel.

Chlorure double de nickel et d'ammoniaque

$AzH^4Cl, 2NiCl, 12HO.$

Ce sel a été obtenu par Hautz [1] en saturant 2 parties d'acide chlorhydrique avec de l'oxyde de nickel et 1 partie du même acide de même concentration avec une solution d'ammoniaque.

On évapore ensuite le mélange et on laisse cristalliser; il se dépose de grands cristaux verts formés par le sel double et répondant à la formule

$$AzH^4Cl, 2NiCl, 12HO.$$

	Calculé.	Trouvé.
Ni	20,31	20,05
Cl	36,44	36,44
HO	37,08	37,86
AzH^4	9,17	»

Tupputi [2] a décrit des cristaux jaunes étoilés; mais Hautz, qui a repris cette étude, prétend que ce n'est pas un composé défini, mais des cristaux colorés par le sel de nickel.

Adams et Merrick [3] ont obtenu des cristaux répondant à la formule

$$NiCl, 2AzH^4Cl + 7HO,$$

en traitant une solution de sulfate double de nickel et d'ammonium par son équivalent de chlorure de baryum.

---

(1) HAUTZ, *Ann. des Chem. u. Pharm.*, Bd. 66, p. 280.

(2) TUPPUTI, *Ann. de Chim. et de Phys.*, t. LXXVIII, p. 169; 1810.

(3) ADAMS et MERRICK, *American Chemist.*, 2e série, t. II, p. 46.

IV. — Cobalt.

Chlorure double de cobalt et de lithium

$2CoCl, LiCl, 6HO$.

Lorsqu'on mélange une solution de chlorure de cobalt avec une solution concentrée de chlorure de lithium, la solution, qui était rose, change de couleur et devient bleu indigo.

Si on la concentre suffisamment, il se dépose par refroidissement de magnifiques cristaux bleu saphir transparents, qui appartiennent au système clinorhombique.

Ces cristaux sont excessivement déliquescents et se décomposent lorsqu'on les laisse exposés à l'air.

Si, au contraire, on les place dans une atmosphère desséchante, ils perdent leur eau de cristallisation et donnent une masse feuilletée bleu pâle constituée par le sel anhydre.

Ce sel desséché est très avide d'eau; si on le laisse à l'air libre, il tombe en déliquescence et donne une solution qui, bleue au début, devient rose à mesure que la quantité d'eau augmente.

Lorsqu'on chauffe ces cristaux convenablement séchés, ils fondent à 70° dans leur eau de cristallisation; puis, vers 120°, l'eau s'évapore. On obtient alors le sel anhydre.

On observe, en même temps que l'évaporation de l'eau, un dégagement d'acide chlorhydrique. Le sel se décompose et forme une masse rose pâle. Lorsqu'on cherche à dissoudre cette masse dans une petite quantité d'eau, on obtient une solution bleue, et il reste au fond du tube un dépôt brun insoluble. Cette décomposition est encore due à un phénomène analogue à celui que nous avons observé pour le chlorure double de manganèse et celui de nickel. La Thermochimie nous indique encore que la formation d'oxyde est possible.

En effet,

$$\underset{38^{Cal},2}{CoCl} + \underset{70^{Cal}}{LiO} = \underset{32^{Cal}}{LiCl} + \underset{95^{Cal}}{CoO} + 19^{Cal},2.$$

Lorsqu'on dissout le chlorure double de cobalt et de lithium dans une petite quantité d'eau, on obtient une solution bleue. Cette couleur bleue se met à virer au rose, sitôt qu'on ajoute un excès d'eau. Si l'on ajoute à la liqueur devenue rose une solution de chlorure de lithium, elle redevient bleue et conserve cette couleur caractéristique, quelle que soit la quantité de solution de chlorure de lithium qu'on y ajoute.

Nous avons affaire ici à un sel double dissociable par l'eau qui n'est stable qu'en présence d'un excès d'un de ses composants, le chlorure de lithium.

Tant que l'eau contient une certaine proportion de chlorure de lithium libre, le sel double ne se décompose pas. Si l'on diminue la proportion du chlorure de lithium dans la liqueur en ajoutant de l'eau, par exemple, une certaine quantité du sel double se décomposera. Cette décomposition aura lieu tant que la teneur de la liqueur en chlorure de lithium n'aura pas atteint une concentration suffisante pour faire équilibre à la tension de dissociation. Il se passe pour la solution de ce chlorure double un phénomène analogue à celui qui a lieu pour les solutions d'azotate de bismuth. Ce dernier sel, n'étant stable qu'en présence d'une certaine quantité d'acide nitrique libre, se transforme en sous-nitrate de bismuth en mettant en liberté de l'acide nitrique, tant que l'eau dans laquelle il se trouve en solution ne contient pas la quantité voulue de cet acide pour faire équilibre à sa tension de dissociation.

Ici le chlorure double se dissocie en chlorure de cobalt et chlorure de lithium tant que la liqueur ne contient pas une quantité de chlorure de lithium libre suffisante pour empêcher la dissociation du sel double.

On observe ce phénomène avec tous les chlorures doubles que j'ai obtenus avec le chlorure de lithium; mais ici cette dissociation est plus apparente, à cause du changement de couleur de la solution, qui passe du bleu au rose, suivant que les éléments du sel double se trouvent combinés ou dissociés. Nous verrons, à propos du cuivre, que le même phénomène se produit dans les mêmes conditions et avec changement de couleur des solutions, qui passent du rouge au vert.

J'ai cherché à déterminer les conditions de stabilité de ces chlorures ainsi que la quantité de chlorure de lithium libre qui doit se trouver dans la liqueur pour empêcher la dissociation de ces chlorures doubles. Mais ces expériences longues et minutieuses ne sont pas encore assez avancées pour que je puisse en donner ici le résultat. Elles feront l'objet d'un prochain travail.

L'alcool absolu dissout ce chlorure double sans le décomposer, et par évaporation laisse déposer de gros cristaux ayant la même forme cristalline et la même composition que ceux déposés de la solution aqueuse.

On peut ainsi obtenir le sel pur par plusieurs cristallisations successives.

L'eau de cristallisation n'est pas retenue par l'alcool, il ne se substitue pas non plus d'alcool de cristallisation à cette eau. Cette grande stabilité du sel double en solution dans l'alcool et surtout ce fait, de la conservation de l'eau dans les cristaux, peut s'expliquer par la grande affinité du chlorure de lithium pour l'eau, et la chaleur considérable dégagée par la solution du chlorure de lithium anhydre dans l'eau. Ceci montre que cette dissolution n'est pas une simple solution, mais une véritable combinaison analogue à celle de la baryte ou de la potasse dans les mêmes conditions.

Ce chlorure double répond à la formule

$$2\,CoCl, LiCl, 6\,HO.$$

Les résultats des analyses ont donné :

	Calculé.	Trouvé.
Cl..................	26,12	26,06
Co..................	46,98	47,06
Li..................	3,08	3,10
HO..................	23,82	24,05

Les dosages du cobalt ont été faits par trois méthodes différentes qui m'ont, toutes les trois, donné des chiffres concordants.

1° Séparation du cobalt à l'état de sulfure, puis dosage à l'état de sulfate après oxydation du soufre par l'acide azotique, et calcination en présence d'un excès d'acide sulfurique.

Cette méthode de dosage est préférable à la réduction du sulfure de cobalt par l'hydrogène au rouge dans un creuset de porcelaine, et à son dosage à l'état métallique, suivant la méthode de H. Rose; cependant cette opération est délicate et demande à être menée lentement et surveillée attentivement pour éviter les pertes pendant l'oxydation du sulfure par l'acide nitrique. Les résultats obtenus étaient satisfaisants.

I.	II.	III.	Calculé.
26,04	25,95	26,06	26,12

Nota. — La séparation du précipité du sulfure de cobalt s'effectue facilement si l'on a soin de chauffer les liqueurs au bain-marie vers 100°. Le sulfure de cobalt s'agglomère et reste sur le filtre sans qu'il en passe au travers.

2° La deuxième série de dosages que j'ai effectuée a été faite par la méthode de M. Carnot [1], méthode qui consiste à précipiter le cobalt à l'état de bioxyde insoluble en liqueur ammoniacale par oxydation avec l'eau oxygénée;

---

[1] Carnot, *Bulletin de la Société chimique*, 3e série, t. II.

puis transformation du bioxyde recueilli en sulfate, et dosage du sel à cet état.

Les résultats obtenus sont les suivants :

I.	II.	III.	IV.	Calculé.
25,85	26.25	26,01	25.90	26,12

3° La troisième méthode employée est la méthode électrolytique. Deux manières d'opérer s'offrent à nous :

Transformer le chlorure en sulfate, l'additionner d'ammoniaque et de sulfate d'ammoniaque, puis soumettre cette solution à un courant dégageant environ 5^{cc} de gaz tonnant par minute (méthode de Frésénius et Bergmann).

Dans cette méthode, lorsque la liqueur devient moins alcaline, il se forme, en même temps qu'un dépôt de cobalt au pôle négatif, un dépôt d'oxyde de cobalt au pôle positif ; on est obligé d'inverser le courant et d'ajouter de l'ammoniaque à la liqueur pour détruire le dépôt d'oxyde.

C'est un accident qui arrive très fréquemment, c'est une cause d'erreur ou tout au moins de retard pour le dosage.

Classen recommande d'employer la solution oxalique en présence d'oxalate d'ammoniaque, et d'opérer le dépôt avec un courant dégageant de 8^{cc} à 10^{cc} de gaz tonnant. Cette méthode, que j'ai employée, me semble préférable à la précédente ; le dépôt est régulier et adhérent, et l'on n'observe pas de formation d'oxyde.

Les résultats obtenus sont les suivants :

Les deux premières analyses ont été faites en solution sulfurique, les autres en solution oxalique. Dans les deux cas, la liqueur était alcalinisée par un excès d'ammoniaque :

I.	II.	III.	IV.	V.	Calculé.
25,65	25,85	25,90	25,55	26,01	26,12

Le lithium et le chlore ont été dosés par les méthodes déjà décrites.

Chlorure double de cobalt et d'ammonium

$2CoCl, AzH^4Cl, 12HO.$

Hautz [1] a préparé ce sel par le mélange des solutions obtenues en saturant deux parties d'acide chlorhydrique avec de l'oxyde de cobalt hydraté et une partie du même acide chlorhydrique par de l'ammoniaque en solution.

Ce chlorure double se présente sous l'aspect de beaux cristaux rouges rubis très solubles dans l'eau, solubles dans l'alcool.

Les analyses de Hautz lui assignent la formule

$$2CoCl, AzH^4Cl, 12HO.$$

Les chiffres obtenus sont :

	Calculé.	Trouvé.
2Co..................	20,26	20,31
AzH^4.................	6,18	6,50
Cl.....................	36,46	36,16
HO....................	37,10	38,50

Merrick [2] n'a pu obtenir ce sel double en mélangeant en proportions convenables des solutions de chlorure de cobalt et de chlorhydrate d'ammoniaque.

Ces deux sels cristallisaient séparément lorsqu'on évaporait la solution.

V. — Cuivre.

Sels cuivreux.

Comme l'a montré Mitscherlisch [3], le sous-chlorure de cuivre se dissout facilement dans une solution de chlo-

(1) Hautz, *Ann. Chem. und Pharm.*, Bd. 66.
(2) Merrich, *Jahresbericht*, 1876, p. 251.
(3) Mitscherlisch, *Ann. der Chem. und Pharm.*, t. LXXIII.

rure alcalin, potassium et sodium, et par évaporation on obtient des cristaux de sel double.

Chlorure double de cuivre (minimum) et de potassium

$Cu^2Cl, 2KCl$.

Il a été obtenu par Mitscherlisch. Ce sel cristallise en octaèdres réguliers isomorphes avec le chlorure de potassium.

Chlorure double de cuivre (minimum) et de sodium

$Cu^2Cl, 2NaCl$.

Mitscherlisch lui attribue la même formule qu'au précédent, mais n'a pu l'obtenir en cristaux définis. Ce sel est très déliquescent et se décompose avec une grande facilité.

Chlorure double de cuivre (minimum) et de lithium.

J'ai dissous très facilement du chlorure cuivreux dans une solution concentrée chaude de chlorure de lithium, en ayant soin d'opérer à l'abri de l'air et en prenant toutes les précautions que j'ai décrites à propos du chlorure double de fer. J'ai entrevu des cristaux incolores, transparents, octaédriques; mais il m'a été impossible de les obtenir : sitôt qu'ils touchaient le papier, ils devenaient opaques, blancs, par suite de leur dissociation et de la formation du sous-chlorure de cuivre.

Si on les laissait dans le ballon, à égoutter, ils ne tardaient pas à se décomposer sitôt qu'ils ne baignaient plus dans leur eau mère, et si l'on n'avait pas la précaution d'opérer à l'abri de la lumière, le sous-chlorure formé se décomposait pour donner naissance aux sous-sels violets qui se forment dans ces conditions.

Sels cuivriques.

Chlorure double de cuivre et de lithium

$2CuCl, LiCl, 5HO$.

Lorsqu'on mélange des équivalents égaux de chlorure de cuivre et de chlorure de lithium et que l'on se sert de solutions concentrées de ces deux sels, on s'aperçoit que, si l'on verse la solution de chlorure de lithium dans la solution limpide de chlorure de cuivre, cette dernière se trouble. Elle laisse déposer des aiguilles vertes qui, s'enchevêtrant les unes dans les autres, forment un magma solide qui permet de retourner la capsule et ne laisse tomber que quelques gouttes de liquide. Si l'on essore ces aiguilles et qu'on les sèche, on constate à l'analyse qu'elles sont formées de chlorure de cuivre cristallisé.

Si, au lieu de séparer la liqueur et le magma cristallin, on évapore le mélange dans le vide sur l'acide phosphorique, ou même au bain-marie à 100°, les aiguilles vertes ne tardent pas à se dissoudre, et l'on obtient bientôt une liqueur rouge brun qui laisse déposer des cristaux transparents grenat, constitués par le chlorure double de cuivre et de lithium $2CuCl, LiCl + 5HO$.

Ces cristaux peuvent être essorés et desséchés rapidement, sans se décomposer, dans une atmosphère privée d'humidité; on ne peut les conserver que dans un flacon sec et bien bouché.

Abandonnés à l'air libre, ils se décomposent, deviennent opaques, verdissent et, lorsqu'on les examine de près, on voit qu'ils sont formés d'un feutrage de fines aiguilles vertes constituées par du chlorure de cuivre; le chlorure de lithium, ayant attiré l'humidité de l'air, forme une très petite quantité de liquide sirupeux qui pénètre le papier où les cristaux sont exposés.

Lorsqu'on les chauffe rapidement vers 130°, ils fondent

dans leur eau de cristallisation et donnent une solution brun foncé, presque noire.

Si l'on augmente la température, l'eau s'évapore et le sel ne tarde pas à se décomposer en laissant dégager du chlore. M. Troost a, du reste, démontré que le chlorure de lithium se décomposait de même dans ces conditions.

Lorsqu'on laisse refroidir avant la décomposition complète, on obtient une masse opaque de couleur brune.

Si l'on chauffe ce sel lentement dans un courant d'air sec, ou si on l'expose à l'étuve, l'eau de cristallisation est entraînée vers 110°-120°; les cristaux deviennent opaques et de couleur brun clair, formés par de petites lamelles très friables; ils perdent de l'acide chlorhydrique, et, lorsqu'on les reprend par l'eau, il reste au fond du vase un dépôt insoluble verdâtre, constitué par un oxychlorure de cuivre.

Cette formation d'oxychlorure est conforme aux principes de la Thermochimie.

Il y a d'abord dissociation du chlorure de lithium chauffé en présence de l'eau de cristallisation, avec formation de lithine et d'acide chlorhydrique qui se dégage.

La lithine réagit alors sur le chlorure de cuivre pour former de l'oxyde de cuivre et du chlorure de lithium avec un dégagement de chaleur de $19^{Cal},4$, d'après l'égalité suivante :

$$\underset{70^{Cal}}{LiO} + \underset{25^{Cal},8}{CuCl} = \underset{20^{Cal},2}{CuO} + \underset{95^{Cal}}{LiCl} + 19^{Cal},4.$$

Si l'on veut éliminer toute l'eau de cristallisation, sans décomposition du chlorure double ni perte d'acide chlorhydrique, on doit dessécher ce sel dans un courant d'air sec, saturé de gaz chlorhydrique sec à 120°, en se servant du dispositif que j'ai décrit au commencement de ce travail à propos du chlorure double de manganèse. Les cristaux deviennent opaques et de couleur chamois, mais constituent bien le chlorure double anhydre.

Ce corps ne peut se dissoudre dans l'eau sans se décomposer; lorsqu'on ajoute de petites quantités d'eau, on obtient une solution verte qui, en présence de ce réactif, devient bleue. Cette coloration indique bien la dissociation du sel double au contact de l'eau; le chlorure de cuivre et le chlorure de lithium sont séparés dans la liqueur.

Si l'on prend comme dissolvant une solution de chlorure de lithium concentrée, le chlorure double s'y dissout sans décomposition et donne une solution rouge brun, d'où l'on peut le faire recristalliser.

Ceci explique pourquoi, lorsqu'on mélange les équivalents proportionnels de deux chlorures, on ne peut pas obtenir ce sel double; au contraire, en solution très concentrée et en présence d'un excès de chlorure de lithium, ce chlorure double cristallise facilement.

L'alcool le dissout comme l'eau en le dissociant; la solution alcoolique étendue est verte et devient rouge lorsqu'on la concentre ou lorsqu'on y ajoute un excès de chlorure de lithium.

Ce sel répond à la formule

$$2\,CuCl, LiCl, 5\,HO.$$

Les analyses m'ont donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Cu	28,58	28,51
Cl	47,99	48,02
Li	3,15	3,05
HO	20,28	20,38

Le cuivre a été dosé par électrolyse, suivant la méthode décrite par M. le professeur Riche.

On doit d'abord transformer le chlorure en sulfate, puis on le soumet à l'action du courant fourni par un élément Bunsen.

Les séries d'analyses, faites avant et après dessiccation, m'ont donné :

I.	II.	III.	IV.
28,51	28,55	28,88	28,30

Le chlorure a été dosé à l'état de chlorure d'argent par pesée, avant et après l'avoir desséché.

I.	II.	Calculé.
48,02	47,89	47,99

La lithine a été dosée par simple évaporation à l'état de sulfate; ce même dosage a été fait aussi, en séparant le lithium à l'état de fluorure, par la méthode de M. Ad. Carnot.

Les deux premiers résultats ont été obtenus par la méthode de simple évaporation, et les deux derniers par celle de la séparation à l'état de fluorure de lithium en présence d'ammoniaque.

I.	II.	III.	IV.	Calculé.
3,15	3,05	2,67	2,82	3,15

L'eau a été dosée par différence après dessiecation dans l'appareil décrit au début de ce travail à propos du chlorure double de manganèse et de lithium.

I.	II.	Calculé.
20,38	19,90	20,28

Chlorure double de cuivre et de potassium
KCl, CuCl, 2HO,

décrit par Mitscherlisch et Jacquelain; a été étudié par Rammelsberg (1); ce sel cristallise en octaèdres quadra-

(1) RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.*, t. XCIV, p. 507.

tiques bleus dans une solution concentrée contenant équivalents égaux des deux chlorures.

M. Meyerhoffer ([1]), dans un travail sur les transformations réversibles du chlorure double de cuivre et de potassium, décrit des cristaux brun rouge formés par un chlorure double de cuivre et de potassium répondant à la formule $2CuCl, KCl$; ce chlorure double est anhydre, il se dépose de sa solution concentrée à chaud et n'est stable que vers 90°. Si on le laisse refroidir à l'air humide ou qu'on cherche à le dissoudre, il devient bleu et se décompose; la liqueur contient un mélange équimoléculaire du chlorure double $CuCl, KCl, 2HO$ et de chlorure de cuivre $CuCl, 2HO$; ce qui donne comme formule brute

$$2CuCl, KCl, 4HO.$$

Au premier abord on pourrait supposer avoir affaire à un hydrate du composé brun décrit ci-dessus; mais un examen attentif démontre qu'il n'en est rien, et que ce composé s'est dissocié en deux sels, qui cristallisent séparément : le chlorure double $CuCl, KCl, 2HO$, qui est stable à la température ordinaire, et le chlorure de cuivre vert $CuCl, 2HO$.

M. Meyerhoffer a bien voulu venir au laboratoire me répéter quelques-unes de ses expériences principales sur la formation de ce chlorure double anhydre brun. Ce sel est très instable, cristallise bien, quoique difficile à obtenir en gros cristaux et surtout difficile à conserver.

Ces cristaux sont constitués par de petites aiguilles brunes presque microscopiques. La masse cristalline est souillée par la présence de petits cristaux de chlorure de potassium.

J'ai pu pourtant m'assurer, avec M. Meyerhoffer, qu'il ne contenait pas d'eau de cristallisation. On peut chauffer ce sel au rouge sans le décomposer.

([1]) MEYERHOFFER, *Zeitschrift für Phys. Chem.*, 3e série, t. IV.

Les conditions de formation, de stabilité et de décomposition ont été très bien étudiées par M. Meyerhoffer, et je ne puis que renvoyer à son Ouvrage pour l'étude des courbes de solubilité et des coefficients de partage entre les composants et le composé dans une solution chauffée à différentes températures.

Cet auteur signale en même temps que ce chlorure double de cuivre et de potassium deux autres composés auxquels il attribue la même formule, le chlorure double de cuivre et d'ammonium, le chlorure double de cuivre et de lithium.

Ces deux composés sont aussi rouges et ne contiennent pas d'eau de cristallisation.

Ils se forment et ne sont stables, comme le chlorure double de potassium et de cuivre, qu'à chaud et en présence d'acide acétique.

Je tiens à faire remarquer que le sel double de cuivre et de lithium que j'ai préparé, dont j'ai donné plus haut le mode de préparation et les analyses complètes, n'a rien de commun avec celui signalé par M. Meyerhoffer.

J'ajouterai que mon chlorure double existe à chaud, même en solution concentrée. Si l'on fait cristalliser cette solution à 70° en présence d'acide acétique, on obtient un chlorure double hydraté, identique à celui que j'ai décrit.

Je n'ai pu obtenir le sel double de lithium et de cuivre décrit par M. Meyerhoffer en opérant suivant la méthode de cet auteur; tandis qu'au contraire j'ai reproduit facilement et dans les mêmes conditions ses expériences sur le chlorure double de cuivre et de potassium.

Chlorure double de cuivre et d'ammoniaque

$CuCl, AzH^4Cl, 2HO$.

Ce sel se forme dans les mêmes conditions que le chlorure double de cuivre et de potassium. Il cristallise

comme lui en octaèdres quadratiques bleus. Ce sel a été étudié successivement par Graham, Mitscherlisch, Cap et Henry ([1]). Son étude a été reprise par Rammelsberg ([2]) qui en donne l'analyse suivante :

	Trouvé.	Calculé.
AzH^4	»	12,99
Cu..................	23,27	22,84
Cl..................	51,10	51,18
HO.................	»	12,99

Hautz ([3]) décrit un autre chlorure double de cuivre et d'ammoniaque répondant à la formule

$$AzH^4Cl, 2CuCl, 4HO.$$

Ce composé se dépose en beaux cristaux bleu vert, d'une solution contenant 1 équivalent d'acide chlorhydrique saturé d'ammoniaque et 2 équivalents du même acide saturé par 2 équivalents de carbonate de cuivre.

Les analyses faites par Hautz ont donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.
AzH^4	8,05	8,08
Cu..................	28,30	27,79
Cl..................	47,49	47,39
HO.................	16,16	19,46

VI. — Cadmium.

Chlorure double de cadmium et de lithium

$$2CdCl, LiCl, 7HO.$$

Lorsque l'on concentre une solution contenant un mélange à équivalents égaux de chlorure de cadmium et de

---

([1]) Cap et Henry, *Journal de Pharmacie*, 2e série, t. XXIII.
([2]) Rammelsberg, *Pogg. Ann.*, t. XCIV, p. 507.
([3]) Hautz, *Ann. der Chem. und Pharm.*, Bd. LXVI.

chlorure de lithium, on obtient de magnifiques aiguilles soyeuses et blanches.

Ces aiguilles sont constituées par le chlorure double de lithium et de cadmium.

Ces cristaux sont très déliquescents. Chauffés à 120°, ils perdent leur eau de cristallisation qui se condense dans la portion refroidie du tube; il reste au fond de ce tube une masse blanche très avide d'eau.

Ce sel est soluble dans l'alcool et se dépose identique à lui-même lorsqu'on distille l'alcool dans lequel il a été dissous.

Il présente les mêmes phénomènes de dissociation que les autres chlorures doubles; mais, comme les solutions sont incolores, ce phénomène est moins frappant que pour les chlorures doubles de cuivre et de cobalt.

Lorsqu'on analyse ces aiguilles de chlorure double, on trouve les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.	
Cd	38,81	37,10	39,05
Cl	36,92	37,05	36,4
Li	2,43	2,62	
HO	21,84	22,00	

Le cadmium a été dosé par électrolyse, après avoir été transformé en acétate au moyen d'acétate de soude additionné de quelques gouttes d'acide acétique libre, suivant la méthode de M. Eliasberg, préconisée par Blas.

Cette méthode m'a donné toujours des résultats un peu faibles. J'avais cependant pris la précaution de transformer le chlorure en sulfate pour éviter la présence du chlore, qui empêche la précipitation du métal.

Voici les résultats des analyses :

I.	II.	III.	Calculé.
37,10	37,64	36,90	38,81

J'ai suivi encore une autre méthode :

Séparation du cadmium à l'état de sulfure, dissolution du sulfure par l'acide chlorhydrique et précipitation à l'état de carbonate. Dosage après calcination à l'état d'oxyde.

Les nombres trouvés ont été un peu forts :

I.	II.	III.	Calculé.
38,90	39,05	40,01	38,81

Le lithium et le chlore ont été dosés par la méthode que j'ai employée pour les autres sels doubles que j'ai préparés.

Chlorure double de cadmium et de potassium

KCl, 2CdCl, HO.

Ce sel a été obtenu par von Hauer ([1]) en mélangeant les solutions chaudes de chlorure de cadmium et de chlorure de potassium.

Il se dépose par refroidissement de longues aiguilles soyeuses qui se groupent en faisceaux.

Si l'on abandonne ces aiguilles dans l'eau mère, elles perdent leur eau de cristallisation et se transforment en rhomboèdres.

En évaporant les eaux mères, von Hauer a obtenu un second composé ayant pour formule 2KCl, CdCl.

Chlorure double de cadmium et d'ammonium

$AzH^4Cl, 2CdCl, HO$.

A été signalé par Crofts ([2]); von Hauer en a repris l'étude et a identifié sa formule avec celle du chlorure

([1]) VON HAUER, *Wien Acad. Berichte*, t. XVII.

([2]) CROFTS, *Philos. Mag.*, t. XXI.

double de cadmium et de potassium. Il est, du reste, isomorphe avec ce dernier.

Von Hauer a obtenu, en évaporant l'eau mère, un composé ammoniacal ayant la même formule que celui qu'il obtenait en évaporant dans les mêmes conditions l'eau mère du chlorure double potassique. Ce composé répond à la formule

$$2AzH^4Cl.CdCl.$$

VII. — Étain.

Chlorure double d'étain et de lithium

$$SnCl^2.LiCl.8HO.$$

Lorsqu'on ajoute, à une solution concentrée de chlorure de lithium, du protochlorure d'étain, ce sel s'y dissout très facilement sans se décomposer. On obtient une liqueur qui, lorsqu'on la concentre, se prend en masse sans cristalliser.

Si l'on abandonne cette solution à l'air, elle ne tarde pas à se troubler et l'on observe sur les parois un dépôt blanc formé de bioxyde d'étain. Si, à ce moment, on traite la liqueur par l'hydrogène sulfuré, on s'aperçoit que le précipité qui se forme est jaune au lieu d'être noir comme au début. Le protochlorure d'étain s'est transformé en bichlorure et le dépôt jaune est constitué par du bisulfure. Filtrant alors la solution, on l'évapore dans le vide sur l'acide sulfurique; au bout de peu de temps, on voit se déposer de petits cristaux transparents, incolores, qui sont des octaèdres. Ces cristaux sont formés par le chlorure double de lithium et d'étain au maximum. Ce composé est très facilement décomposable; abandonnés à l'air, les cristaux deviennent opaques par suite de dissociation. Le chlorure de lithium se liquéfie en imprégnant le papier sur lequel on avait placé ces cristaux, et le bichlorure d'étain se transforme en bioxyde.

Lorsqu'on chauffe ce sel, il perd son eau de cristallisation qui vient se condenser sur les parois froides du tube. Il se dégage en même temps de l'acide chlorhydrique et du chlore libre pour peu qu'on élève la température vers 140° ou 150°.

Il reste dans le tube une masse blanche en grande partie insoluble dans l'eau et constituée par de la lithine et du bioxyde d'étain.

Ce sel se dissout dans une petite quantité d'eau sans décomposition; mais, aussitôt qu'on augmente la proportion d'eau, sa dissociation commence.

Le bichlorure d'étain mis en liberté se décompose à son tour en présence d'un excès d'eau pour donner naissance à un précipité de bioxyde d'étain.

Les analyses de ce sel ont donné les résultats suivants :

	Calculé.	Trouvé.
Sn	24,13	23,64
Cl	43,56	43,05
Li	2,86	3,09
HO	29,45	30,41
	100,00	

L'étain a été séparé à l'état de sulfure par courant d'hydrogène sulfuré dans une solution chaude et étendue. Ce sulfure a été traité par l'acide nitrique; l'étain transformé en bioxyde a été dosé à cet état.

Le chlore a été dosé par pesée après précipitation par l'azotate d'argent; mais, l'étain se précipitant en même temps à l'état de stannate d'argent, les résultats se trouveraient entachés d'erreur.

Aussi, pour faire ce dosage, doit-on d'abord précipiter l'étain à l'état de sulfure, par l'action de l'hydrogène sulfuré, pour le séparer de la liqueur; puis détruire l'excès d'hydrogène sulfuré au moyen de sulfate de sesquioxyde

de fer. Ces opérations doivent se faire à froid pour éviter les pertes d'acide chlorhydrique.

On dose alors le chlore par la méthode ordinaire.

Malgré toutes ces manipulations lentes et susceptibles de causer des pertes, j'ai obtenu des résultats un peu faibles, il est vrai, mais suffisamment concordants :

I.	II.	III.	Calculé.
42,80	42,90	43,05	43,56

Le lithium et l'eau ont été dosés comme pour les autres chlorures que j'ai étudiés.

Je n'ai pu obtenir le chlorure double d'étain et de lithium, dans lequel l'étain se trouve au minimum. Il doit se former et exister dans la liqueur au moment de la dissolution du protochlorure d'étain dans le chlorure de lithium, puisqu'à ce moment, et tant qu'elle est incristallisable, il ne sépare aucun dépôt et que l'hydrogène sulfuré y détermine un précipité de protosulfure noir. Mais tous mes efforts pour isoler ce sel de sa solution sont restés jusqu'ici infructueux. Je ne puis donc que supposer son existence et n'en puis donner la formule.

Chlorure double d'étain et de potassium.

Rammelsberg (1), en mélangeant les solutions des deux sels, a obtenu des cristaux répondant à la formule

$$KCl, SnCl, HO.$$

Les analyses de ce sel lui ont donné :

	Trouvé.	Calculé.
K	22,79	22,00
Sn	33,32	33,07
Cl	»	39,87
HO	»	5,06
		100,00

(1) RAMMELSBERG, *Pogg. Ann.*, t. XCIV, p. 507.

Ces cristaux dérivent du prisme droit à base parallélogramme, ils sont solubles dans l'eau et se décomposent à l'ébullition.

Poggiale a décrit un sel double répondant à la formule $2KCl, SnCl, 3HO$.

Marignac a obtenu le composé $2KCl, SnCl, 2HO$, dans les mêmes conditions.

Chlorure double d'étain et d'ammonium

$AzH^4Cl, SnCl, HO$.

Ce composé s'obtient dans les mêmes conditions que le précédent, il cristallise en octaèdres. Berzélius l'a obtenu le premier et c'est Apjöhn qui l'a analysé.

Rammelsberg en a repris l'étude, et ses analyses ont donné les résultats suivants :

	Trouvé.	Calculé.
AzH^4	10,24	11,49
Sn	35,94	37,52
Cl	44,39	45,25
HO	»	5,74
		100,00

Poggiale décrit un composé ayant pour formule

$2AzH^4Cl, SnCl, 3HO$.

Les sels doubles formés par le bichlorure d'étain et le chlorhydrate d'ammonium se préparent en grand dans l'industrie sous le nom de *sel pink :* ce sont des mélanges à proportions variables, mais se rapprochant tous de la formule $AzH^4Cl, SnCl^2$: ce sont des sels anhydres.

Chlorure double d'étain (maximum) et d'ammoniaque.

Berzélius décrit un sel double répondant à la formule $AzH^4Cl, SnCl^2$, qui cristallise en octaèdres inaltérables à

l'air, solubles à 18° dans 3 parties d'eau et qui se décomposent en laissant déposer du bioxyde d'étain, si l'on étend la liqueur.

Ce composé s'obtient en ajoutant à une solution de bichlorure d'étain marquant 70°B. 2 parties de chlorure d'ammonium pur.

Bolly et Lévy attribuent au sel pink la même formule.

Rammelsberg a préparé ce sel double et est d'accord avec Berzélius.

Chlorure double d'étain (maximum) et de potassium.

$SnCl^2, KCl$.

Ce sel s'obtient de la même façon que le chlorure double d'ammonium. Berzélius, Jacquelain et Rammelsberg s'accordent à considérer ce sel comme anhydre.

Voici les résultats des analyses de Rammelsberg :

	Trouvé.	Calculé.
K....................	18,92	19,15
Sn....................	29,26	28,78
Cl....................	»	52,07
		100,00

Chlorure double d'étain (maximum) et de sodium.

$NaCl, SnCl^2, 5HO$.

Ce sel s'obtient en chauffant au bain de sable 3 parties d'une solution de bichlorure d'étain marquant 70°B. à la température de l'ébullition et en y ajoutant 2 parties de chlorure de sodium pur. En laissant refroidir, il se dépose des cristaux prismatiques très déliquescents, qui ont été obtenus et analysés par Rœsler. C'est ce sel qui constitue le plus souvent le chlorure stannique du commerce.

SECONDE PARTIE.

Tous les chlorures doubles que j'ai préparés en combinant le chlorure de lithium avec les chlorures de manganèse, fer, nickel, cobalt, cuivre, cadmium, étain, présentent des propriétés communes.

Tous ces sels contiennent de l'eau de cristallisation.

Ils sont tous dissociables par l'eau, stables en présence d'un excès d'un de leurs composants, le chlorure de lithium.

Ils ont la coloration du chlorure anhydre du métal qui entre dans leur composition.

Le chlorure double de nickel et de lithium est jaune.

Le chlorure double de cobalt et de lithium est bleu.

Le chlorure double de cuivre et de lithium est rouge rubis.

La chaleur les décompose en donnant naissance soit à un oxychlorure, soit à un oxyde du métal qui entre dans la combinaison.

Si l'on ne compare entre eux que les quatre premiers chlorures doubles obtenus avec les métaux appartenant à la série magnésienne, manganèse, fer, nickel, cobalt, on est frappé par la grande analogie que ces composés présentent.

Tous ces chlorures ont une formule identique :

$$2MCl, LiCl, 6HO;$$

ils sont tous dissociables par l'eau, contiennent tous la même quantité d'eau de cristallisation. Ils sont tous efflorescents dans une atmosphère sèche et tous décomposables par la chaleur.

Les cristaux des chlorures doubles formés par la combinaison des chlorures de manganèse ou de fer avec le chlorure de lithium sont identiques.

Les sels formés par la combinaison des chlorures de manganèse, de fer, de nickel ou de cobalt avec le chlorure de lithium cristallisent dans le même système.

Les chlorures doubles de la série magnésienne à base de lithium sont donc isomorphes et ont entre eux les plus grands rapports, comme on l'a déjà observé pour les sulfates doubles appartenant à cette même série de métaux.

Ces résultats viennent confirmer les vues théoriques émises à propos de l'isomorphisme des sels doubles formés par les métaux de la série magnésienne.

Hautz avait déjà tenté de vérifier cette théorie avec les chlorures doubles de cette série à base d'ammoniaque.

Dans ses expériences, dont les résultats sont exposés dans la première Partie de ce travail, à côté des chlorures doubles de lithium correspondants, il a obtenu deux séries de sels, l'une répondant au type $2MCl, AzH^4Cl, 12HO$ qu'il avait pu préparer avec les chlorures de magnésium, de nickel et de cobalt ; les autres au type

$$2MCl, AzH^4Cl, 4HO,$$

qu'il a préparés avec les chlorures de magnésium et de manganèse.

Les résultats obtenus par Hautz ne montrent pas aussi clairement que les miens l'analogie du chlorure double de la série magnésienne entre eux. Ils semblent diviser en deux séries cette classe de composés qui doit être unique ; ceci tient sans doute à ce qu'il n'a pu obtenir qu'une partie des composés appartenant respectivement aux séries du type

$$2MCl, AzH^4Cl, 12HO \quad \text{et} \quad 2MCl, AzH^4Cl, 4HO.$$

En étudiant les chlorures doubles à base de lithium du type

$$2MCl, LiCl, 6HO,$$

j'ai pu réussir à obtenir presque tous les chlorures de cette

série, et tous ceux que j'ai pu analyser répondent tous à la même formule.

Cette série serait complète si j'avais pu isoler et faire cristalliser le chlorure double de lithium et de magnésium. Mais ce chlorure double est tellement déliquescent qu'on ne peut l'isoler, et ses composants se dissocient si facilement, qu'on ne peut même le faire cristalliser qu'en concentrant la liqueur dans une atmosphère saturée d'acide chlorhydrique. On peut cependant supposer avec vraisemblance qu'il répond à la même formule et qu'il est isomorphe avec les autres sels doubles de la série magnésienne que j'ai obtenus.

Jusqu'à présent, on avait supposé que les chlorures doubles formés avec le lithium devaient posséder la même propriété, la même formule et le même aspect que ceux à base de potassium. Cette supposition ne s'est pas trouvée réalisée dans les composés à base de lithium que j'ai obtenus. En général, les chlorures doubles potassiques décrits renferment 1 équivalent de chlorure métallique pour 1 équivalent de chlorure de potassium; ils sont anhydres ou contiennent 1 ou 2 équivalents d'eau; ils ont la couleur du sel métallique hydraté, affaiblie cependant par la présence du chlorure alcalin.

Les chlorures doubles formés avec le lithium, au contraire, contiennent tous une certaine proportion d'eau de cristallisation et ont tous 2 équivalents de chlorure métallique pour 1 équivalent de chlorure de lithium. Ils ont, en outre, la couleur du chlorure métallique anhydre.

Ces composés se rapprocheraient plutôt des chlorhydrates de chlorure des métaux qui entrent dans leur composition.

On doit considérer un chlorhydrate métallique comme un véritable chlorure double dans lequel l'hydrogène joue le rôle d'un métal.

Ces chlorhydrates de chlorure sont très difficiles à obtenir cristallisés.

Ils se décomposent avec la plus grande facilité et ne sont stables que dans certaines conditions. Toutes ces propriétés ne permettent de les obtenir purs qu'avec grande difficulté et peuvent faire naître des incertitudes sur leur composition; pourtant on a pu en obtenir et en analyser un certain nombre.

Comparons les chlorhydrates de chlorure avec le chlorure double de lithium du même métal :

Le cuivre donne un chlorhydrate de chlorure décrit par Engel répondant à la formule $2CuCl, HCl, 6HO$: ce sel est rouge grenat et dissociable par addition d'eau. Ce composé ressemble par sa coloration et ses propriétés au chlorure double de cuivre et de lithium : il n'en diffère par sa formule, que par 1 équivalent d'eau.

M. Engel attribue la coloration bleue des solutions de chlorure de cobalt, chaudes, à la formation d'un chlorhydrate de cobalt. Ce composé a été obtenu par M. Sabatier ([1]) qui n'en a pas fait l'analyse ; il se comporte comme le chlorure double de lithium et de cobalt et, d'après des considerations théoriques, M. Engel arrive à conclure que la formule probable est précisément

$$2CoCl, HCl, 6HO$$

semblable à celle du chlorure double de lithium qui est $2CoCl, LiCl, 6HO$.

M. Berthelot a obtenu un chlorhydrate de chlorure de cadmium répondant à la formule $2CdCl, HCl, 7HO$, qui cristallise en aiguilles, fumantes à l'air.

Ce chlorhydrate de chlorure a précisément une formule identique à celle du chlorure double de cadmium et de lithium qui est

$$2CdCl, LiCl, 7HO.$$

M. Engel a obtenu un chlorhydrate de bichlorure d'étain répondant à la formule $SnCl^2, HCl, 6HO$; la formule

([1]) SABATIER, *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 42 ; 1889.

de ce composé ne diffère que par 2 équivalents d'eau de la formule du chlorure double d'étain et de lithium $SnCl^2, LiCl, 8HO$.

Il ressort de ces comparaisons que les chlorures doubles à base de lithium, que j'ai obtenus, se rapprochent plus des chlorhydrates de chlorure que des autres chlorures doubles.

Si l'on veut classer les chlorures doubles formés par un même métal avec les divers chlorures alcalins, on doit les placer dans l'ordre suivant :

Le chlorhydrate de chlorure;

Le chlorure double de lithium;

Le chlorure double d'ammonium;

Le chlorure double de sodium;

Le chlorure double de potassium.

Les trois premiers composés contiennent tous 2 équivalents de chlorure métallique pour 1 équivalent de chlorure alcalin, et ne diffèrent entre eux que par la proportion d'eau de cristallisation.

Ils répondent à la formule générale $2MCl, ACl, xHO$.

Les chlorures doubles de potassium et de sodium contiennent 1 équivalent de chlorure métallique pour 1 équivalent de chlorure alcalin, et répondent à la formule générale MCl, ACl, xHO. Le chlorhydrate d'ammoniaque, placé dans les mêmes conditions, peut donner naissance à des sels analogues et répondant aussi à la formule MCl, ACl, xHO.

Comme, d'autre part, ainsi que nous l'avons vu plus haut, ces derniers donnent aussi des chlorures doubles de la forme $2MCl, ACl, xHO$, ce radical ammonium peut être considéré comme étant un type de transition entre le lithium et le potassium.

Dans le Tableau ci-après se trouvent réunis tous les chlorures doubles dont il est question dans ce travail. On peut se rendre facilement compte par son examen des relations et des différences qui existent entre ces chlorures.

Tableau des chlorures doubles décrits dans cette thèse.

HYDROGÈNE $H = 1$.	LITHIUM $Li = 7$.	AMMONIUM $AzH^4 = 13$.		SODIUM $Na = 23$.	POTASSIUM $K = 39$.
	$2MnCl, LiCl, 6HO$	$2MnCl, AzH^4Cl, 4HO$	$MnCl, AzH^4Cl, HO$		
	$2FeCl, LiCl, 6HO$		$FeCl, AzH^4Cl$		$FeCl, KCl$
	$2NiCl, LiCl, 6HO$	$2NiCl, AzH^4Cl, 12HO$			
$2CoCl, HCl, 6HO$	$2CoCl, LiCl, 6HO$	$2CoCl, AzH^4Cl, 12HO$			
$2CuCl, HCl, 6HO$	$2CuCl, LiCl, 5HO$	$2CuCl, AzH^4Cl$	$CuCl, AzH^4Cl, 2HO$		$CuCl, KCl, 2HO$ $2CuCl, KCl$
$2CdCl, HCl, 7HO$	$2CdCl, LiCl, 7HO$	$2CdCl, AzH^4Cl, HO$			$2CdCl, KCl, HO$
$SnCl^2, HCl, 6HO$	$SnCl^2, LiCl, 8HO$		$SnCl^2, AzH^4Cl$	$SnCl^2, NaCl, 5HO$	$SnCl^2, KCl$

CONCLUSION.

Dans la première Partie de cet Ouvrage se trouvent exposés :

1° La préparation, la description, l'analyse, les modes de formation et les conditions de stabilité et de conservation de sept chlorures doubles nouveaux que j'ai obtenus le premier, en combinant le chlorure de lithium avec des chlorures métalliques.

Ce sont :

Le chlorure double de manganèse et de lithium	2MnCl.LiCl,6HO
Le chlorure double de fer et de lithium....	2FeCl, LiCl, 6HO
Le chlorure double de nickel et de lithium.	2NiCl, LiCl, 6HO
Le chlorure double de cobalt et de lithium.	2CoCl, LiCl, 6HO
Le chlorure double de cuivre et de lithium.	2CuCl, LiCl, 5HO
Le chlorure double de cadmium et de lithium................................	2CdCl, LiCl, 7HO
Le chlorure double d'étain et de lithium....	$SnCl^2$, LiCl, 8HO

2° La description des chlorures doubles connus, formés par les combinaisons des chlorures alcalins avec ceux des métaux cités ci-dessus.

Dans la deuxième Partie se trouve un examen critique de ces chlorures doubles, qui fait ressortir :

L'identité des chlorures doubles à base de lithium appartenant à la série magnésienne;

La grande analogie que présentent les chlorures doubles de lithium entre eux;

Le rapport qui existe entre ces sels et les chlorhydrates de chlorure des métaux correspondants;

La différence entre les chlorures doubles à base de lithium et ceux qui sont formés avec les autres chlorures alcalins.

Qu'il me soit permis, en terminant ce travail, de témoigner à mon excellent maître M. le professeur Riche toute la reconnaissance que je lui dois.

C'est grâce à ses conseils, à ses leçons, à la bienveillance qu'il m'a toujours témoignée que j'ai pu entreprendre ces travaux et obtenir ces résultats.

Accueilli par lui dans son laboratoire au début de mes études; bientôt accepté, encore par lui, comme préparateur de son Cours, j'ai pu, sous sa bienveillante et savante direction, me familiariser avec les difficultés de la carrière que j'avais embrassée. Il m'a rendu attrayants, par son enseignement si clair et si bien ordonné, les débuts, si ingrats d'ordinaire.

Qu'il veuille donc bien accepter ici l'expression de ma profonde gratitude.

Il me reste encore à remplir un devoir en demandant à M. le professeur Moissan de me permettre de lui exprimer mes sentiments de reconnaissance, pour les bons conseils qu'il a bien voulu me donner, pendant le cours de ces travaux accomplis dans un laboratoire voisin du sien.

Ce voisinage m'a souvent été bien favorable par suite des rapports fréquents qu'il avait établis entre nous, et dont j'ai aussi largement profité que possible, grâce à la complaisance inépuisable de ce maître.

J'ai encore à remercier M. le professeur Jungfleisch, qui le premier m'a conseillé d'étudier les sels de lithine et qui m'a toujours montré les sentiments les plus bienveillants.

Heureux l'élève qui a rencontré, à ses débuts, la direction et l'appui de tels maîtres!

BIBLIOGRAPHIE.

ADAMS et MERRICK .... *American Chymist*, 2e série, t. II, p. 46.

BERTHELOT et ILOSWAY. *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIX, p. 201.

BERTHELOT............ *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XXIII.

BERZÉLIUS .... *Traité de Chimie*; 1847.

BLAS............ ..... *Analyse électrolytique, quantitative, exposé de la méthode de Classen* (G. Carré; 1886).

BONSDORFF............ *Pogg. Ann.*, t. XVII, p. 130.

CAP et HENRY......... *Journal de Pharmacie*, 2e série, t. XXIII.

CARNOT (AD.)......... *Bulletin de la Société Chimique*, 3e série, t. II, p. 280-547.

CLASSEN.............. Voir BLAS.

CROFTS............ ... *Phil. Mag.*, t. XXI.

DEHÉRAIN............. *Thèse pour le Doctorat ès Sciences*; 1859.

DITTE................ *Leçons de Chimie* (Dunod; 1891).

DUMAS................ *Traité de Chimie.*

ENGEL................ *Bulletin de la Société de Chimie*, 3e série, t. II.

FRITZSCHE............ *Journ. für prakt. Chem.*, t. XVIII, p. 483; t. XXV, p. 126.

GENTH................ *Journ. für prakt. Chem.*, t. LXXI, p. 164.

HAUER (VON).......... *Wien. Acad. Bericht.*, t. XVII.

HAUTZ................ *Ann. der Chem. und Pharm.*, Bd 66, p. 280.

HENRY................ (Voir CAP.) *Journal de Pharmacie*, 2e série, t. XXIII.

HISINGER............. *Gilb. Ann.*, t. XXVII, p. 273.

MERRICK.............. *Jahresbericht*, p. 251; 1876.

MEYERHOFFER......... *Zeitschrift für Phys. Chem.*, 3e série, t. IV; 1889.

MITSCHERLISCH........ *Annal. der. Chemie und Pharm.*, t. LXXIII, p. 384.

NEUMANN............. *Liebig Ann. Chem.*, t. CCXLIV, p. 329-348.
RAMMELSBERG.......... *Pogg. Ann.*, t. XCIV, p. 507.
RICHE................ *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXX, p. 351.
SABATIER............. *Comptes rendus*, t. CVIII, p. 42; 1889.
TROOST............... *Annales de Chimie et de Physique*, 3e série, t. XLI.
TUPPUTI.............. *Annales de Chimie et de Physique*, 2e série, t. LXXVIII.

RECHERCHES SUR LES PHÉNATES ALCALINS;

PAR M. R. DE FORCRAND.

Les résultats que j'ai publiés précédemment sur la chaleur de formation d'un certain nombre d'alcoolates alcalins ont montré que si la valeur thermique de la fonction ne dépend pas de l'atomicité de l'alcool, elle varie suivant que cet alcool est primaire, secondaire ou tertiaire, c'est-à-dire suivant le nombre des substitutions faites dans le carbinol primitif. Les trois nombres

$$+32^{Cal}, \quad +29^{Cal},75 \quad \text{et} \quad +27^{Cal},89,$$

ont les différences sont sensiblement constantes, peuvent être considérés comme donnant la mesure de cette valeur dans les trois cas, pour la réaction suivante :

$$\text{alcool sol.} + \text{Na sol.} = \text{H gaz.} + \text{alcoolate sol.}$$

Ces recherches m'ont naturellement amené à étudier au même point de vue, c'est-à-dire thermiquement, les dérivés sodés de quelques phénols. Ces composés, dont la place, dans la classification, a été si bien indiquée par M. Berthelot, entre les alcools et les acides, participent en

effet à la fois des propriétés de ces deux groupes de composés. D'après la notation et les idées admises aujourd'hui par la plupart des chimistes, ils devraient être surtout rapprochés des alcools et des alcools tertiaires, puisqu'ils renferment le groupement OH lié directement à 1 atome de carbone. Si cette raison était suffisante et ce rapprochement justifié, on devrait s'attendre à trouver pour la valeur de la fonction phénol un nombre voisin de $+28^{Cal}$, comme s'il s'agissait du triméthylcarbinol. Mais depuis longtemps l'expérience a montré que, loin d'avoir aussi peu d'affinité pour les bases que les alcools les plus faibles, les phénols sont presque des acides. On sait, en effet, que les phénates alcalins sont peu altérables à l'air humide et résistent en grande partie à l'action de l'eau même en grand excès; les données thermiques fournies par M. Berthelot sur la neutralisation des phénols par les bases étendues montrent nettement cette résistance relative à l'action de l'eau; ces faits sont évidemment dus à une cause unique qui ne peut être que celle ci : la valeur de la fonction phénol est plus grande que celle d'un alcool tertiaire (+ 28 environ), plus grande même que celle d'un alcool primaire (+ 32 environ), laquelle est précisément la même que celle de l'eau.

Si les phénates résistent beaucoup plus que les éthylates par exemple à l'action de l'eau, c'est certainement parce que la fonction phénol a une valeur supérieure à + 32; s'ils ne résistent cependant que partiellement et beaucoup moins que les acétates par exemple, c'est parce que cette valeur, supérieure à + 32 est inférieure à + 50 (nombre donné par l'acide acétique). Il est d'ailleurs difficile de comprendre cette exagération de la valeur de la fonction alcool tertiaire dans les phénols; on ne saurait l'expliquer en disant qu'il s'agit de composés aromatiques, car dans les véritables alcools aromatiques la valeur de la fonction alcool n'est

pas sensiblement différente de ce qu'elle est dans les alcools gras. Tout ce qu'on peut dire, c'est que, lorsque le groupement OH est lié directement à 1 atome de carbone du noyau aromatique, la fonction prend une valeur exagérée, intermédiaire entre celle des alcools et celle des acides. Ce n'est point une explication, mais l'énoncé d'un fait d'expérience établi déjà avant mes recherches.

Il importait cependant de préciser ce fait et de montrer quelle est au juste la place de la fonction phénol dans l'intervalle considérable compris entre les alcools les plus *forts* ($+32^{Cal}$) et les acides les plus faibles ($+50^{Cal}$).

En outre, je me proposais de rechercher si, comme je l'ai supposé jusqu'ici, la valeur de la fonction est bien la même pour tous les phénols, ou si elle peut varier avec le poids moléculaire ou l'atomicité. Dans le cas d'une valeur constante, je me demandais si je rencontrerais ces différences apparentes qui caractérisent si bien les alcools polyatomiques lorsque l'on mesure successivement les valeurs de leurs fonctions répétées, et si, en retrouvant ces différences, je pourrais les expliquer par l'hypothèse des combinaisons intramoléculaires que j'ai eu l'occasion de développer lorsque j'ai fait l'étude des alcoolates alcalins des alcools polyatomiques.

Tels sont le point de départ et le but des recherches que je vais résumer.

Auparavant il ne sera pas inutile de rappeler que la plupart des phénols, notamment le phénol ordinaire, peuvent fournir des combinaisons métalliques que l'on confond quelquefois sous le même nom de phénate et qui en réalité appartiennent à des types très différents :

1° Produits de substitution de Na ou K à l'hydrogène de l'oxhydryle du phénol;

2° Combinaisons des composés précédents avec un excès de phénol;

3° Combinaisons de ces mêmes composés soit avec l'eau soit avec des molécules alcooliques;

4° Combinaisons de ces mêmes corps avec des alcoolates du même métal;

5° Produits de substitution double, dans lesquels le second atome de métal a remplacé l'hydrogène d'un groupe CH;

6° Combinaisons des phénols avec les bases, anhydres ou hydratées.

Bien que l'étude que j'ai faite m'ait amené à rencontrer plusieurs fois les types suivants, son objet principal était évidemment le groupe des produits de substitution du métal à l'hydrogène de l'oxhydryle. Ce sont ces composés qui correspondent aux alcoolates et aux sels.

Pour éviter toute confusion je les désignerai sous les noms de :

Phénol potassé ou sodé, pyrocatéchine mono-, disodée, pyrogallol mono-, di-, trisodé.

Parmi tous les phénols connus, j'ai étudié seulement les suivants :

Phénol ordinaire, pyrocatéchine, résorcine et hydroquinone, pyrogallol. Je suivrai cet ordre, qui est celui de l'atomicité croissante, dans l'exposé de mes expériences.

I. — Phénol ordinaire.

Je crois pouvoir dire que jusqu'ici le phénol potassé et le phénol sodé C^6H^5KO et C^6H^5NaO n'étaient pas connus. La plupart des auteurs qui en parlent ont en effet préparé ces composés par des méthodes tout à fait inacceptables. Beaucoup désignent sous ce nom le produit de l'évaporation à froid du mélange de deux dissolutions aqueuses ou alcooliques de phénol et de potasse ou de soude; or l'expérience montre, et ce fait même ne leur a pas échappé, que l'on obtient ainsi des composés appartenant

aux troisième, quatrième et sixième types indiqués plus haut, et non pas les véritables phénols potassé ou sodé. Quelques autres ont essayé de faire agir directement les métaux sur le phénol; mais l'expérience fait voir encore que l'on prépare ainsi soit des combinaisons des phénols potassé ou sodé avec un excès de phénol, soit des mélanges des phénols potassé ou sodé avec les phénols dipotassé ou disodé. Il est vrai que dans la plupart des réactions où ces corps sont utilisés, ils se conduisent absolument comme le feraient les dérivés monosodique ou monopotassique pur; on peut même, pour préparer le phénate de méthyle, remplacer le phénol monopotassé par un mélange de phénol et de potasse que l'on chauffe avec l'iodure de méthyle. C'est sans doute pour cette raison que l'étude de ces composés est encore si peu avancée.

Dans cette étude il était indispensable de les obtenir à l'état de pureté. Je ne devais donc pas m'adresser aux procédés de préparation très imparfaits indiqués jusqu'ici.

Pour obtenir ces combinaisons il suffit de dissoudre séparément le métal alcalin et le phénol dans l'alcool éthylique absolu, de mélanger les deux liqueurs et de chauffer ensuite à 130° jusqu'à ce que le résidu soit sec. Il faut évidemment peser exactement le métal et le phénol, de manière qu'il y ait en présence 1 molécule de phénol pour 1 atome de métal. La pesée du sodium ou du potassium récemment décapés doit se faire rapidement et dans de petits tubes en verre bouchés.

Enfin, pour dessécher plus rapidement, il est bon de chasser l'alcool à 130° dans un courant continu d'hydrogène pur et parfaitement sec. On peut même simplifier un peu ce procédé en dissolvant directement le métal pesé dans une dissolution éthylique du poids correspondant de phénol.

Ainsi préparé le phénol monosodé forme une masse

blanche, dure, cristallisée, déliquescente à l'air humide. Le rendement est théorique.

Analyse.

		Trouvé.	Calculé. pour C^6H^5NaO.
Na pour 100	par l'alcalimétrie . .	19,79	19,83
	à l'état de sulfate...	19,82	

Les résultats des deux dosages sont très concordants et montrent par là que tout le sodium est à l'état du phénol sodé. Le dosage alcalimétrique est facile en prenant la phtaléine pour indicateur.

Le phénol monopotassé a à peu près le même aspect; il est cependant toujours un peu coloré et il est difficile de lui faire perdre complètement les dernières traces d'alcool qu'il retient énergiquement; aussi est-il indispensable d'élever la température à 135°, limite que l'on ne doit pas cependant dépasser, à cause de la transformation en phénol dipotassé.

Analyse.

		Trouvé.	Calculé pour C^6H^5KO.
K pour 100	par l'alcalimétrie...	29,09	29,59
	à l'état de sulfate...	28,88	

L'écart entre les résultats des deux dosages est encore négligeable, mais les nombres obtenus sont un peu faibles à cause de la petite quantité d'alcool retenu, laquelle correspond à 1,70 pour 100, soit $\frac{1}{20}$ de molécule. L'étude thermique de ces deux composés a été faite entre + 15° et + 20° par les procédés ordinaires.

Elle comprend la mesure des chaleurs de dissolution (1 molécule dans 4^{lit}) et celle des deux chaleurs de neutralisation du phénol dissous par la soude et la potasse dis-

sous (les trois corps à 1 molécule dans 2^{lit}). J'ai obtenu dans ces conditions :

	Cal
Chaleur de dissolution de C^6H^5NaO	+9,35
» » C^6H^5KO	+7,13
Chaleur de neutralisation du phénol par la soude	+7,96
» » » potasse	+8,20

Enfin j'ai trouvé, pour la chaleur de dissolution du phénol pur cristallisé dans 2^{lit} d'eau, le nombre $-2^{Cal},59$.

Connaissant d'ailleurs la chaleur de dissolution de NaOH et KOH solides, la chaleur de fusion de la glace et la valeur des réactions :

$$Na + Aq = NaOH \text{ dissous} + H \text{ gaz} \ldots\ldots + 43,08$$

et

$$K + Aq = KOH \text{ dissous} + H \text{ gaz} \ldots\ldots + 47,80$$

on peut calculer les résultats suivants :

		Cal
C^6H^6O sol. + Na sol.	= C^6H^5NaO sol. + H gaz	+ 39,10
C^6H^6O sol. + K sol.	= C^6H^5KO sol. + H gaz	+ 46,28
C^6H^6O sol. + NaOH sol.	= C^6H^5NaO sol. + H^2O sol.	+ 7,23
C^6H^6O sol. + KOH sol.	= C^6H^5KO sol. + H^2O sol.	+ 12,41

Les deux premières réactions expriment la substitution métallique, tous les corps étant pris dans l'état solide (sauf l'hydrogène); leurs valeurs mêmes peuvent donc être considérées comme donnant la mesure de la valeur de la fonction phénol. Pour pouvoir faire le plus grand nombre possible de comparaisons, choisissons la première de ces réactions; nous dirons que la valeur de la fonction du phénol ordinaire est de $+39^{Cal},10$, comme celles des alcools primaires, secondaires et tertiaires, sont respectivement : $+32^{Cal}$, $+29^{Cal},75$ et $+27^{Cal},89$.

Les nombres relatifs au phénol monopotassé, soit $+46^{Cal},28$ et $+12^{Cal},41$, s'écartent notablement des résultats fournis par M. Berthelot, qui avait publié

$+17^{Cal},7$, pour la seconde réaction (au lieu de $+12^{Cal},41$) et, par conséquent, $+51^{Cal},57$ pour la première (au lieu de $+46^{Cal},28$) ([1]). Ces nombres, trop élevés, rapprochaient tout à fait le phénol des acides véritables, l'acide acétique fournissant $+55^{Cal},77$, et l'éloignaient beaucoup des alcools monoatomiques qui ne donnent pas de valeur supérieure à $+36^{Cal}$, pour le potassium. D'ailleurs les déterminations de M. Berthelot sur ce composé avaient été faites à Versailles, en 1871, dans des conditions qu'il signale lui-même comme très défectueuses, en indiquant en outre que la préparation du phénol monopotassé (sans doute par dissolution directe du métal dans le phénol), est très délicate. On devait donc avoir des doutes sur l'exactitude de ces résultats donnés seulement comme une première approximation.

La valeur $+39^{Cal},10$ pour la substitution sodique permet de déterminer exactement la place du phénol entre les alcools et les acides. Le Tableau suivant donne les éléments de cette comparaison :

		Cal
H^2O sol.	+ Na sol..........	+31,87
$C^2H^4(OH)^2$ sol.	+ Na.............	+36,34 ([2])
$C^3H^5(OH)^3$ sol.	+ Na............	+39,99
$C^4H^6(OH)^4$ sol.	+ Na.............	+38,14
$C^6H^8(OH)^6$ sol.	+ Na.............	+34,82
$C^6H^5(OH)$ sol.	+ Na.............	+39,10
CH^3-COOH sol.	+ Na...........	+50,17

On voit que le nombre trouvé pour le phénol est à peine supérieur à celui du glycol et de l'érythrite, inférieur même à celui de la glycérine. La fonction du phénol devrait donc être rapprochée de la première fonction des alcools polyatomiques.

([1]) *Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. XXIX, p. 307.

([2]) En prenant −2,66 pour la chaleur de fusion du glycol (*Comptes rendus*, t. CXIV, p. 123).

Il est vrai que pour ces composés on doit tenir compte de l'exagération de la première valeur de substitution, ainsi que je l'ai expliqué. En réalité, on doit diminuer les nombres $+36^{Cal},34$, $+39^{Cal},99$, $+38^{Cal},14$, $+34^{Cal},82$ de plusieurs calories, si l'on veut qu'ils expriment la valeur vraie de la fonction, et les ramener à un nombre constant voisin de celui que donne l'eau solide, $+31^{Cal},87$ ou $+32^{Cal}$.

Cette correction faite, le phénol ($+39^{Cal},10$) nous apparaît comme notablement plus *acide* que les alcools. Cependant la différence atteint seulement 7^{Cal}, tandis qu'il est beaucoup moins *acide* que l'acide acétique dont la valeur dépasse $+50^{Cal}$ et presque tous les autres composés nettement caractérisés comme acides.

En résumé, le phénol est intermédiaire entre les alcools et les acides, plus près néanmoins des alcools que des acides.

Mais c'est surtout avec les alcools tertiaires qu'il serait intéressant de comparer le phénol, puisqu'il contient comme eux le groupement OH directement uni à un atome de carbone. Or, si nous nous reportons à la valeur fournie par le triméthylcarbinol ($+27^{Cal},89$), nous voyons que le phénol donne précisément un nombre qui est la moyenne entre ce dernier et celui de l'acide acétique; en effet,

$$\frac{27,89+50,17}{2}=+39,03$$

au lieu de $+39^{Cal},10$.

C'est là un rapprochement très singulier et qui n'est certainement pas fortuit. On peut l'énoncer ainsi :

Le phénol, au point de vue de l'*acidité* de sa fonction, est placé exactement à égale distance entre les alcools tertiaires monoatomiques et les monoacides de force moyenne, tels que l'acide acétique.

II. — Pyrocatéchine, résorcine, hydroquinone.

La série de ces trois diphénols offre un exemple d'isomérie particulièrement intéressant au point de vue de la mesure de l'acidité relative, puisque leur constitution est identique, avec cette seule différence qu'ils appartiennent aux trois types ortho, méta et para. En outre, la position des deux groupes OH pour chacun d'eux est suffisamment établie pour qu'on puisse considérer les nombres fournis par ces diphénols comme caractéristiques de ces trois types de double substitution hydroxylée. Jusqu'ici les dérivés alcalins des polyphénols ont été peu étudiés, sans doute parce qu'ils sont très altérables à l'air; l'exemple du pyrogallol est classique et l'emploi de sa dissolution potassique pour l'analyse de l'air montre combien l'oxydation est rapide; avec les diphénols, l'altération est presque aussi marquée. Aussi ne peut-on songer à préparer les dérivés sodiques de ces composés qu'en évitant absolument l'oxygène de l'air, par exemple en opérant dans une atmosphère d'hydrogène.

On doit cependant plusieurs données importantes sur ce sujet à MM. Berthelot et Werner, mais relatives seulement aux chaleurs de dissolution des trois diphénols et à leurs chaleurs de neutralisation par la soude ([1]). Les nombres publiés par ces savants ont été obtenus à une température plus basse (vers $+10^{\circ}$) que celle de mes expériences; en outre, ils avaient choisi pour les dissolutions des diphénols des dilutions très considérables (de 1 molécule $= 3^{\text{lit}}$ à 1 molécule $= 6^{\text{lit}}$) alors qu'il n'y a aucune raison pour ne pas adopter la dilution uniforme de 1 molécule dans 2^{lit}, ce qui rend les résultats plus rigoureusement comparables. Je rappellerai cependant

([1]) *Comptes rendus*, t. C, p. 586.

ces données à la suite des nombres obtenus dans mes expériences.

Nous verrons d'ailleurs que l'étude des chaleurs de neutralisation est insuffisante pour donner la mesure exacte de l'acidité relative, particulièrement pour ces trois composés. La préparation à l'état de pureté des dérivés alcalins solides était donc nécessaire, et c'est le point délicat de ces recherches.

J'ai étudié seulement, pour chacun des trois diphénols, les deux dérivés sodiques, soit six composés différents.

Leur préparation se fait pour tous de la même manière, en prenant les précautions que je vais décrire en détail pour la pyrocatéchine monosodée :

On fait à froid une dissolution de pyrocatéchine dans un léger excès d'alcool éthylique absolu, dans le ballon même qui doit servir à la préparation. Ce ballon porte un bouchon à trois trous; il communique d'un côté avec un appareil producteur d'hydrogène pur et sec [1] et de l'autre avec un réfrigérant. En outre, il porte une tige de verre pleine pouvant glisser à frottement dans la troisième ouverture du bouchon et terminée par un panier en fil de platine. Ce panier peut être fait d'un simple fil de platine soudé d'un côté à la tige de verre, puis enroulé en spirale. On y place la quantité calculée de sodium, ici 1 atome ou 23gr pour 1 molécule ou 110gr de pyrocatéchine. L'appareil étant ainsi préparé et le panier de platine à l'intérieur du col du ballon, on fait passer le courant d'hydrogène amené par un tube qui passe à côté du panier et arrive presque au niveau de la dissolution alcoolique. Puis, le refrigérant étant ascendant, on fait

---

[1] Plusieurs de ces composés se combinant avec l'eau et la dernière partie de la préparation pouvant se prolonger pendant plusieurs heures, il est indispensable de dessécher complètement l'hydrogène, non seulement par l'acide sulfurique, mais au moyen d'une dernière colonne à anhydride phosphorique.

plonger peu à peu le sodium dans le liquide au moyen de la tige de verre que l'on manœuvre de l'extérieur; il est facile de régler l'attaque du métal de manière à éviter un trop grand échauffement et des projections. Lorsque tout le sodium est dissous, la pyrocatéchine monosodée forme une poudre blanche en suspension dans l'alcool; une partie cependant est dissoute. On relève alors le panier de platine qui reprend sa place dans le col du ballon, et, le courant d'hydrogène passant toujours, on dispose le réfrigérant pour la distillation, en chauffant au bain d'huile. Lorsque la plus grande partie de l'alcool a distillé, on élève la température jusqu'à 120°-125°. La matière devient sèche peu à peu sous l'influence de la température et du courant de gaz. On juge qu'elle a perdu tout l'alcool retenu lorsque, depuis quelque temps, il cesse de se condenser des gouttelettes liquides dans la partie du réfrigérant voisine du ballon. On laisse refroidir et l'on brise le ballon pour recueillir rapidement la substance dans des flacons bouchés, remplis d'azote à l'avance.

Cette dernière opération est toujours trop lente. Le produit blanc, à aspect cristallin, dans l'hydrogène, se colore très vite à l'air, et prend à la surface une légère teinte grise. Il faut donc opérer très rapidement et sacrifier les petites quantités de matière qui sont un peu adhérentes aux parois. Cependant avec la pyrocatéchine monosodée, la masse se brise facilement et l'on peut l'introduire sans trop de difficultés dans les flacons, à peine teintée de gris. Elle se conserve indéfiniment dans cet état, tandis que l'action de l'oxygène de l'air donnerait bientôt une masse complètement noire.

Lorsqu'on opère avec la résorcine et l'hydroquinone, on remarque que les dérivés sodiques sont plus solubles dans l'alcool. Ils retiennent aussi l'alcool avec plus d'énergie, surtout l'hydroquinone monosodée, et se colorent plus rapidement encore en présence de l'air, le dérivé méta (résorcine) en jaune verdâtre, puis en brun, le dé-

rivé para (hydroquinone) en vert foncé, puis en bleu. En outre, la résorcine monosodée est très hygroscopique et se détache très difficilement des parois du ballon. Aussi on ne peut guère obtenir l'hydroquinone monosodée tout à fait exempte d'alcool, ni la résorcine monosodée absolument incolore; cependant cette dernière impureté est surtout superficielle et l'intérieur des fragments détachés n'est presque pas coloré.

Pour la préparation des dérivés disodiques, on procède de la même manière en employant 2 atomes (46^{gr}) de sodium pour 110^{gr} de diphénol.

La pyrocatéchine disodée est un corps pulvérulent, incolore dans l'hydrogène, devenant bientôt grise à l'air, puis noire en se liquéfiant.

La résorcine disodée a le même aspect dans l'hydrogène; à l'air, elle devient rapidement brune et se liquéfie très vite en absorbant la vapeur d'eau. Elle est encore plus hygroscopique que le dérivé monosodique correspondant, mais elle adhère moins aux parois du vase et peut être détachée facilement.

L'hydroquinone disodée forme des croûtes dures, toujours un peu colorées même dans l'hydrogène. A l'air, elle donne bientôt une poudre d'un très beau bleu foncé, qui devient noir au bout de quelques heures.

Analyse.

Il suffit de doser le sodium par les deux procédés de l'alcalimétrie et de pesée à l'état de sulfate :

	Alcalimétrie.	Sulfate.	Calculé pour $C^6H^5NaO^2$.	Calculé pour $C^6H^4Na^2O^2$.
Pyrocatéchine monosodée...	17,15	17,37		
Résorcine » ...	17,41	17,61	17,42	»
Hydroquinone » ...	16,38	16,15		
Pyrocatéchine disodée.......	29,83	29,86		
Résorcine »	29,74	29,69	»	29,87
Hydroquinone »	29,72	29,30		

On voit que les deux dosages sont très concordants pour chacun de ces corps, ce qui prouve qu'il n'y a eu aucune réaction secondaire d'oxydation. Seule l'hydroquinone monosodée a fourni des nombres un peu faibles. J'ai dit qu'il était très difficile de lui enlever complètement l'alcool; d'après les analyses, elle en retient de 6 à 7 pour 100 à la température de 120°-125° qu'il est prudent de ne pas dépasser. J'ai dû supposer dans les calculs que cette petite quantité d'alcool n'était pas combinée; elle est d'ailleurs trop faible pour que l'hypothèse contraire modifie le sens des conclusions déduites des expériences thermiques.

Ces expériences ont été faites vers + 20°. En voici les résultats :

Chaleurs de dissolution des trois diphénols.

	Cal
Pyrocatéchine	—3,46
Résorcine	—3,79
Hydroquinone	—4,42

la dilution finale étant de 1 molécule (110^{gr}) pour 2^{lit} d'eau [1].

Chaleurs de dissolution des trois diphénols monosodés et disodés.

	Cal
Pyrocatéchine monosodée.......	+ 5,96
Résorcine »	+ 8,82
Hydroquinone »	+ 7,01
Pyrocatéchine disodée..........	+12,09
Résorcine »	+20,51
Hydroquinone »	+20,70

[1] MM. Berthelot et Werner avaient obtenu pour ces trois chaleurs de dissolution les nombres — 2^{Cal},92, — 3^{Cal},24 et — 4^{Cal},18; mais ils opéraient à une température plus basse, + 10° au lieu de + 20°, et employaient une dilution plus considérable, 6^{lit} à 7^{lit} au lieu de 2^{lit}. Ces dissolutions sont cependant possibles avec la dilution normale habituelle de 1 molécule pour 2^{lit}; la dissolution des deux premiers diphénols est très rapide; celle de l'hydroquinone seule est plus lente (huit

la dilution finale étant de 1 molécule (132^{gr}) dans 4^{lit} d'eau pour les trois premiers composés, de 1 molécule (154^{gr}) dans 6^{lit} d'eau pour les trois autres.

Dans plusieurs de ces expériences, j'ai ajouté, immédiatement après la dissolution du composé, une quantité d'acide sulfurique étendu ($40^{gr} = 2^{lit}$) exactement équivalente au poids de matière employé, de manière à déplacer la totalité du phénol sans excès d'acide. Cette opération est d'abord un contrôle de l'analyse, car la neutralité de la liqueur finale montre bien que le composé contenait tout le sodium calculé et à l'état alcalin. En outre, si l'on mesure la chaleur dégagée, on peut en conclure la chaleur de neutralisation du phénol par la soude, car celle-ci est la différence entre $+15^{Cal},85$ (chaleur de neutralisation de l'acide sulfurique par la soude) et le nombre observé. Ainsi j'ai obtenu par l'addition d'acide sulfurique en quantité équivalente à :

	Cal
La pyrocatéchine monosodée dissoute.....	+9,91
La résorcine »	+7,78
L'hydroquinone »	+8,38

Les différences entre ces nombres et $+15^{Cal},85$ sont respectivement :

$$+5^{Cal},94, \quad +8^{Cal},07, \quad +7^{Cal},47.$$

De même, j'ai ajouté aux trois dernières dissolutions une quantité double d'acide sulfurique; la neutralité de la liqueur ayant encore été vérifiée, j'ai obtenu :

	Cal
Pyrocatéchine disodée..........	+24,89
Résorcine »	+16,20
Hydroquinone »	+18,52

à dix minutes), la solubilité étant seulement de 1 partie dans 17 parties d'eau à $+15°$; cependant la détermination ne présente pas de difficulté. Antérieurement M. Calderon avait trouvé pour la chaleur de dissolution de la résorcine le nombre $-3^{Cal},83$, très voisin de celui que j'ai obtenu, à la température de 22°.

Les différences entre $+15^{Cal},85 \times 2$ ou $+31^{Cal},70$ et ces trois derniers nombres sont :

$$+6^{Cal},81, \quad +15^{Cal},50, \quad +13^{Cal},18;$$

elles doivent représenter la somme des deux chaleurs de neutralisation des diphénols par 2 molécules de soude. Nous verrons que les nombres ainsi calculés ne s'écartent que très peu de ceux qu'on obtient directement.

Les chaleurs de neutralisation par la soude sont :

			Cal
Pyrocatéchine (1 mol. = 2^{lit})		+ soude (1 mol. = 2^{lit}).....	+5,96
Résorcine	»	+ » »	+8,23
Hydroquinone	»	+ » »	+7,50
Pyrocatéchine monosodée (1 mol. = 4^{lit})		+ » »	+1,48
Résorcine	» »	+ » »	+7,10
Hydroquinone	» »	+ » »	+6,18

d'où l'on déduit, en faisant la somme des deux nombres, pour chaque diphénol :

		Cal
Pyrocatéchine (1 mol. = 2^{lit})	+ 2 mol. soude (1 mol. = 2^{lit})...	+ 7,44
Résorcine »	+ » » ...	+15,33
Hydroquinone »	+ » » ...	+13,68 [1]

---

[1] MM. Berthelot et Werner avaient obtenu, vers 10° :

Pyrocatéchine (6^{lit})	+ NaOH (2^{lit})...	+6,257	+ 7,662	
»	+ 2° NaOH.......	+1,405		
»	+ 3° NaOH.......	+0,605		
Résorcine (3^{lit})	+ $\frac{1}{2}$NaOH (1^{lit})...	+4,182	+ 8,226	+15,585
»	+ 2° $\frac{1}{2}$NaOH.......	+4,044		
»	+ 3° $\frac{1}{2}$NaOH.......	+3,881	+ 7,359	
»	+ 4° $\frac{1}{2}$NaOH.......	+3,478		
»	+ 5° $\frac{1}{2}$NaOH.......	+0,705		
»	+ 6° $\frac{1}{2}$NaOH.......	+0,000		
Hydroquinone (6^{lit})	+ NaOH (2^{lit})...	+8,001	+14,362	
»	+ 2° NaOH.......	+6,361		
»	+ 3° NaOH.......	+1,199		

Ces nombres concordent sensiblement avec les miens, bien qu'ils soient un peu plus élevés; ce que peut expliquer la différence des

Les nombres que je viens de donner permettent de calculer les valeurs thermiques des équations suivantes :

				Cal
(*a*)	P. $C^6H^6O^2$ sol. + Na sol.	= H gaz	+ P. $C^6H^5NaO^2$ sol.	+44,29
(*b*)	P. $C^6H^6O^2$ sol. + NaOH sol.	= H^2O sol.	+ P. $C^6H^5NaO^2$ sol.	+12,42
(*a*)	R. $C^6H^6O^2$ sol. + Na sol.	= H gaz	+ R. $C^6H^5NaO^2$ sol.	+38,70
(*b*)	R. $C^6H^6O^2$ sol. + NaOH sol.	= H^2O sol.	+ R. $C^6H^5NaO^2$ sol.	+ 6,83
(*a*)	H. $C^6H^6O^2$ sol. + Na sol.	= H gaz	+ H. $C^6H^5NaO^2$ sol.	+39,15
(*b*)	H. $C^6H^6O^2$ sol. + NaOH sol.	= H^2O sol.	+ H. $C^6H^5NaO^2$ sol.	+ 7,28

On peut, en outre, calculer la chaleur de formation de l'hydroquinone monosodée à partir des éléments

C^6 sol. (diam.) + H^5 gaz + Na sol. + O^2 gaz = H. $C^6H^5NaO^2$ sol. $+125^{Cal},25$

On a, de même, pour les dérivées disodées :

				Cal
(*a'*)	P. $C^6H^6O^2$ sol. + Na^2 sol.	= H^2 gaz	+ P. $C^6H^4Na^2O^2$ sol.	+78,05
(*b'*)	P. $C^6H^6O^2$ sol. + 2NaOH sol.	= 2H^2O sol.	+ P. $C^6H^4Na^2O^2$ sol.	+14,31
(*a'*)	R. $C^6H^6O^2$ sol. + Na^2 sol.	= H^2 gaz	+ R. $C^6H^4Na^2O^2$ sol.	+77,19
(*b'*)	R. $C^6H^6O^2$ sol. + 2NaOH sol.	= 2H^2O sol.	+ R. $C^6H^4Na^2O^2$ sol.	+13,45
(*a'*)	H. $C^6H^6O^2$ sol. + Na^2 sol.	= H^2 gaz	+ H. $C^6H^4Na^2O^2$ sol.	+74,72
(*b'*)	H. $C^6H^6O^2$ sol. + 2NaOH sol.	= 2H^2O sol.	+ H. $C^6H^4Na^2O^2$ sol.	+10,98

et, à partir des éléments, pour l'hydroquinone :

C^6 sol. (diam.) + H^4 gaz + Na^2 sol. + O^2 gaz = H. $C^6H^4Na^2O^2$ sol. $+160^{Cal},82$

On voit que les valeurs des réactions (*b*) se déduisent de celles des réactions (*a*) en retranchant $31^{Cal},87$ (valeur de H^2O sol. + Na sol. = H gaz + NaOH sol.). De même, les réactions (*b'*) se déduisent des réactions (*a'*) en retranchant $2 \times 31,87$ ou 63,74.

---

températures. MM. Berthelot et Werner insistent sur le nombre total $+7^{Cal},66$ que donne la pyrocatéchine et qui est environ la moitié de ceux fournis par les deux autres diphénols isomères; la différence tient surtout au nombre très faible $+1^{Cal},405$ qui montre que la pyrocatéchine (ortho ou à substitutions contiguës) se comporte plutôt comme un phénol-alcool que comme un véritable phénol diatomique. Nous reviendrons sur ces conclusions.

Enfin, en faisant les différences $(a'-a)$ et $(b'-b)$, on trouve, pour la seconde substitution métallique :

				Cal
$(a'-a)$	P. $C^6H^5NaO^2$ sol. + Na sol.	= H gaz	+ P. $C^6H^4Na^2O^2$ sol.	+33,76
$(b'-b)$	P. $C^6H^5NaO^2$ sol. + NaOH sol.	= H^2O sol.	+ P. $C^6H^4Na^2O^2$ sol.	+ 1,89
$(a'-a)$	R. $C^6H^5NaO^2$ sol. + Na sol.	= H gaz	+ R. $C^6H^4Na^2O^2$ sol.	+38,49
$(b'-b)$	R. $C^6H^5NaO^2$ sol. + NaOH sol.	= H^2O sol.	+ R. $C^6H^4Na^2O^2$ sol.	+ 6,62
$(a'-a)$	H. $C^6H^5NaO^2$ sol. + Na sol.	= H gaz	+ H. $C^6H^4Na^2O^2$ sol.	+35,57
$(b'-b)$	H. $C^6H^5NaO^2$ sol. + NaOH sol.	= H^2O sol.	+ H. $C^6H^4Na^2O^2$ sol.	+ 3,70

La comparaison de tous ces nombres permet de formuler plusieurs conclusions nouvelles :

1° La valeur totale de substitution (a') varie de +78,05 à +77,79 et +74,72, le nombre le plus élevé étant fourni par le dérivé ortho, le plus faible par le dérivé méta. La moyenne générale est +76,66; elle s'écarte très peu du double de la valeur du phénol ordinaire : $+39,10 \times 2 = +78,20$; elle est cependant un peu plus faible. La valeur totale de la pyrocatéchine s'en rapproche beaucoup plus : 78,05 au lieu de 78,20. A ne considérer que les valeurs totales, on voit donc que la pyrocatéchine a une *acidité* égale à celle du phénol pour chacune de ses deux fonctions; les deux autres sont un peu plus *faibles*. Déjà ce résultat s'écarte tout à fait des premières conclusions tirées des chaleurs de neutralisation. On a vu, en effet, que la pyrocatéchine donnait seulement +7,44 pour valeur totale de neutralisation (2 fonctions), soit +3,72 pour chaque fonction, tandis que les deux isomères fournissent +15,33 et +13,68, soit +7,67 et +6,84 pour chaque fonction, alors que le phénol donne, dans les mêmes conditions, pour sa fonction unique, +7,96.

Si donc, dans l'état dissous, c'est la pyrocatéchine qui paraît de beaucoup le plus faible des diphénols, tandis que ses isomères sont aussi acides que le phénol ordinaire, c'est la conclusion inverse qui se dégage de la comparaison des valeurs de substitution, tous les corps (sauf

l'hydrogène) étant pris à l'état solide et privés d'eau. Si l'on réfléchit aux complications apportées par la présence de l'eau et aux causes d'erreur qui en résultent lorsqu'on veut mesurer l'énergie relative par les chaleurs de neutralisation, on est conduit à penser que les premières conclusions doivent être écartées et à considérer la pyrocatéchine comme le plus acide des trois isomères, en lui attribuant une acidité moyenne égale à celle du phénol ordinaire. Ce fait est trop important et a été trop souvent méconnu pour que je n'y insiste pas. M. Berthelot a souvent fait remarquer que dans la plupart des cas l'eau n'est pas un dissolvant neutre; d'une part, ce liquide a une tendance remarquable à former des combinaisons d'addition, des hydrates, avec beaucoup de corps dissous, lesquels hydrates existent et peuvent coexister en grand nombre, soit intégralement, soit partiellement décomposés, dans les dissolutions aqueuses; d'autre part, sa fonction chimique est à peu près celle d'un alcool; elle doit donc, surtout lorsque les corps dissous sont des alcoolates, des phénates ou des sels d'acides faibles, donner lieu à des déplacements partiels et à des équilibres variables pour les mêmes substances avec la température et la dilution. Ces deux phénomènes s'enchaînent, le second étant d'autant plus marqué que les corps déplacés ont une plus grande tendance à s'hydrater. Il est facile de comprendre que ces complications qui accompagnent la dissolution d'un alcoolate ou d'un phénate dans l'eau doivent se reproduire lorsqu'on neutralise l'alcool ou le phénol dissous par la base dissoute, puisque l'état final est le même. Il faut donc, lorsqu'on veut avoir une idée de l'acidité relative des alcools, des phénols et des acides, non pas tenir compte de ces phénomènes, ils sont trop nombreux et trop variables, mais savoir qu'ils existent et chercher à les éviter en prenant comme termes de comparaison, non plus les chaleurs de neutralisation, mais les réactions rap-

portées à l'état solide, par exemple, celles qui expriment directement la substitution métallique. Le seul inconvénient de cette méthode est qu'elle est beaucoup plus longue et délicate, car il faut préparer le dérivé métallique solide pour le dissoudre dans cet état; mais on est à l'abri des causes d'erreur que je signale.

La première conclusion est donc que l'acidité réelle décroît de la pyrocatéchine à la résorcine, puis de la résorcine à l'hydroquinone, le premier de ces composés valant sensiblement 2 molécules de phénol ordinaire.

2° La valeur totale de substitution montre encore que. contrairement à ce qui arrive pour les alcools diatomiques comparés aux monoatomiques, la fonction phénol n'est pas caractérisée par un nombre constant. S'il en était ainsi, les trois diphénols devraient donner le même nombre $+78^{Cal}$ environ, c'est-à-dire deux fois la valeur phénolique $+39$. C'est bien le résultat que donne la pyrocatéchine; mais les deux autres sont plus faibles. On doit donc conclure que dans les positions méta et para les deux OH substitués ne possèdent pas tout à fait l'acidité de l'OH unique du phénol ordinaire. On peut même aller plus loin et dire, en se reportant à l'hexagone de Kékulé, que lorsque les deux OH sont voisins (position ortho, pyrocatéchine), la molécule équivaut réellement à 2 molécules de phénol, mais que, lorsqu'ils sont séparés par un ou deux résidus CH (positions méta et para), l'acidité est un peu moindre et d'autant moindre que la distance est plus grande.

Le seul fait de séparer les deux oxhydryles suffit donc pour abaisser leur acidité moyenne. Ce résultat important doit être rapproché de celui que M. Massol a signalé récemment; étudiant les deux acides isomères méthyl-

malonique $\begin{matrix} CO-OH \\ | \\ CH-CH^3 \\ | \\ CO-OH \end{matrix}$ et succinique $\begin{matrix} CO-OH \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CH^2 \\ | \\ CO-OH \end{matrix}$, il a fait voir

que la substitution des deux atomes de potassium donne, avec le premier, +116,86, nombre très voisin de celui que fournit l'acide malonique $\begin{array}{l}CO\text{-}OH\\ | \\ CH^2\\ | \\ CO\text{-}OH\end{array}$, tandis que le second dégage seulement +114,14, valeur qui se rapproche plutôt de celle de l'acide méthylsuccinique $\begin{array}{l}CO\text{-}OH\\ | \\ CH\text{-}CH^3\\ | \\ CH\\ | \\ CO\text{-}OH\end{array}$. D'où il résulte que l'acidité totale ou moyenne, due aux deux CO-OH, est d'autant plus grande qu'ils sont plus rapprochés.

Même dans la série aromatique, on trouve un exemple analogue dans les résultats obtenus par M. Colson avec les trois acides phtaliques. Ces acides correspondent exactement à nos trois diphénols, les groupements CO-OH ayant remplacé les oxhydryles phénoliques. On trouve, en effet, en partant des nombres publiés par ce savant [1], que la réaction

Acide phtalique solide + Na^2 sol. = H^2 gaz + phtalate neutre solide

dégage :

Ortho..........	+107,98	ou	+53,99 × 2
Méta...........	+104,46	ou	+52,23 × 2
Para............	+103,36	ou	+51,68 × 2

Ces trois données sont tout à fait comparables à celles des diphénols :

Ortho..........	+78,05	ou	+39,025 × 2
Méta...........	+77,19	ou	+38,60 × 2
Para............	+74,72	ou	+37,36 × 2

[1] *Comptes rendus*, t. CI, p. 246. Ces nombres ne sont pas ceux publiés par M. Colson, lesquels me paraissent inexactement calculés. (Une erreur d'impression aux *Comptes rendus* m'a fait dire : exactement calculés.)

et l'on voit encore la valeur thermique de la réaction diminuer à mesure que l'écartement des fonctions augmente dans la molécule.

Il est inutile de faire remarquer que ces résultats s'accordent avec ce que l'on connaît sur ces séries d'isomères et avec les formules développées ordinairement en usage. Mais, même sans quitter le terrain expérimental, on ne saurait nier que ces faits, s'ils doivent être généralisés, constituent des méthodes nouvelles pour distinguer des isoméries souvent délicates à établir, et qu'ils ont, à cet égard, une certaine importance.

Mais considérons maintenant pour chaque diphénol la valeur de chacune des deux fonctions; prenons d'abord la pyrocatéchine :

3° Les deux nombres +44,29 et +33,76, dont la somme est +78,05, sont très inégaux. La première fonction paraît donc plus acide que la seconde et même que le phénol (+39,10); la seconde paraît avoir une acidité moindre. C'est, avons-nous vu, la moyenne qu'il faut prendre pour retrouver le nombre +39. A ce point de vue, il y a analogie complète avec les faits que j'ai observés pour les alcools monoatomiques primaires de la série grasse comparés au glycol. Dans un cas comme dans l'autre, il paraît impossible d'attribuer de pareilles inégalités à une dissymétrie de la molécule dans laquelle les deux fonctions sont certainement aussi semblables que possible. Je pense donc qu'il convient de généraliser la théorie que j'ai eu l'occasion de développer à propos du glycol et de dire qu'il n'y a là qu'une apparence qui provient de ce qu'on est obligé de mesurer les deux acidités successivement et qu'on ne peut déterminer la seconde que lorsque la première a déjà subi la substitution. En réalité, les deux fonctions sont identiques et ont la même valeur, mais, lorsque la première subit la substitution métallique, le composé formé s'unit avec la seconde

qui n'a pas encore réagi, à la manière des alcoolates qui se soudent à des molécules alcooliques, des sels qui se fixent sur des molécules acides.

Il s'agirait donc d'une combinaison intramoléculaire. Dans le cas qui nous occupe, la substitution métallique seule, dégageant $\frac{+78,05}{2}$, soit +39,025, et l'expérience donnant +44,29, on voit que cette combinaison moléculaire serait accompagnée d'un dégagement de +5,265. Si lors de la seconde réaction on observe seulement +33,76 au lieu de +39,025, c'est que le sodium ne peut se substituer à H du second OH sans que ce second oxhydryle se soit séparé de la combinaison moléculaire qu'il avait formée; cette séparation absorbe —5,265. On ne doit donc bien observer que +39,025 —5,265, soit +33,76.

Ce nombre + 5,265 que l'on est ainsi conduit à attribuer au dégagement de chaleur produit par la combinaison moléculaire n'a rien d'anormal, car pour le glycol le même phénomène produit + 5,67 (glycol liquide) ou + 4,34 (glycol solide), et ces nombres sont tout à fait comparables à ceux que donnent un grand nombre de combinaisons moléculaires formées par les alcoolates ou les sels s'unissant à l'alcool ou à l'acide correspondant. J'ajoute que la tendance de la fonction phénol à se combiner avec les dérivés métalliques des mêmes phénols est un fait bien connu; on sait notamment que les phénols monosodé et monopotassé peuvent fixer une ou plusieurs molécules du phénol ordinaire.

4° Les deux nombres + 38,70 et + 38,49 donnés par la résorcine, dont la somme est + 77,19 et la moyenne + 38,60, ont évidemment une autre signification. Ils sont en effet sensiblement égaux, la différence + 0,21 ne dépassant guère les erreurs possibles des expériences ($\frac{1}{200}$ de la valeur totale). Il n'y a donc pas ici de combinaison mo-

léculaire, et l'on peut admettre que la première réaction comme la seconde se réduisent à une simple substitution de Na à H. C'est un fait facile à comprendre si l'on admet, conformément à la théorie généralement adoptée, que les composés méta diffèrent des isomères ortho parce que les deux CH qui ont été modifiés dans les deux cas sont, dans le premier, séparés par un CH inaltéré, tandis qu'ils sont immédiatement voisins dans les dérivés ortho. Les deux fonctions phénoliques sont donc plus *rapprochées* dans la pyrocatéchine que dans la résorcine, et il paraît naturel que si la combinaison intramoléculaire s'effectue au contact, on ne la retrouve pas lorsque les fonctions sont éloignées et séparées par une sorte d'écran neutre tel que CH.

5° S'il en est ainsi, on devrait s'attendre à retrouver les mêmes caractères plus marqués encore dans l'hydroquinone, où les deux fonctions phénoliques sont encore plus éloignées. Mais les nombres observés + 39,15 et + 35,57 montrent qu'il n'en est pas ainsi. La différence + 3,58 dépasse de beaucoup les erreurs possibles [1]. Il en résulte que la combinaison intramoléculaire est possible dans ce cas alors qu'elle n'avait pas lieu avec la résorcine; elle dégage $\frac{+3,58}{2}$ ou $+1^{\text{Cal}},79$, c'est-à-dire moins de chaleur qu'avec la pyrocatéchine (+ 5,265). On a vu cependant que l'acidité moyenne + 37,36 est

[1] Il y a lieu cependant de faire à ce sujet quelques réserves; les deux nombres fournis par l'hydroquinone sont les plus incertains. D'une part, en effet, l'hydroquinone monosodée retient avec force plusieurs centièmes d'alcool; j'ai dû l'employer dans cet état et supposer l'alcool retenu mécaniquement; mais cette hypothèse est toujours contestable, surtout lorsqu'on ne peut éliminer un corps aussi volatil à 125°. D'autre part, la dissolution de l'hydroquinone disodée donne un résultat peu précis, parce que la liqueur se colore et s'oxyde très vite, pendant l'expérience même; il en résulte une correction toujours incertaine. Pour ces raisons je conserve quelques doutes au sujet de ces deux déterminations.

beaucoup plus faible. De sorte que l'hydroquinone se rapproche de la pyrocatéchine par l'existence de la combinaison intramoléculaire, et s'en écarte par la valeur moyenne. Il y a là deux résultats en apparence contradictoires. Il est vrai que ce n'est pas la première fois que l'on signale entre les dérivés ortho et para une analogie plus étroite qu'entre les dérivés ortho et méta, comme si, à l'intérieur de l'hexagone, les atomes substitués dans les positions 1 et 4 pouvaient plus facilement s'unir que lorsque les substitutions sont faites en 1 et 3. Mais s'il en était ainsi, on devrait obtenir une valeur moyenne de + 39 environ pour l'hydroquinone, et la contradiction n'en subsiste pas moins.

6° Les valeurs des chaleurs de neutralisation présentent des différences considérables; elles varient de + 8,23 à + 1,48. Mais il n'y a là rien d'anormal; pour faire des comparaisons rigoureuses il faudrait en effet faire la part de l'affinité des composés formés pour l'eau, laquelle peut être très variable. Si l'on pouvait en tenir compte, on trouverait probablement des nombres beaucoup plus voisins. J'ai constaté notamment qu'en mélangeant des dissolutions aqueuses à molécules égales de soude et des trois diphénols, on obtenait par évaporation, à l'abri de l'air, des cristaux hydratés; le même fait est connu depuis longtemps pour le phénol. En outre, ces composés phénoliques peuvent fournir en présence de l'eau deux sortes de composés, des phénols sodés hydratés et des combinaisons de phénols avec la soude plus ou moins hydratée; c'est du moins l'opinion généralement admise. Ces composés de deux types différents peuvent exister dans les dissolutions; lorsqu'ils sont très stables, leur chaleur de formation tend à augmenter la chaleur de neutralisation. Aussi je pense que les nombres observés tels que + 7,96 (phénol ordinaire), + 8,23 (résorcine), + 7,50 (hydroquinone) donnent une idée exagérée de la valeur vraie de

la fonction phénol en dissolution, et qu'elle doit plutôt être représentée par des nombres voisins de 1 à 2 calories (+ 1,48 pyrocatéchine disodée) peu supérieurs à ceux que donnent les alcools.

III. — Pyrogallol.

Si la série des diphénols étudiée au point de vue de la substitution sodique conduit déjà à de nombreux résultats relativement à la valeur des fonctions phénoliques de ces composés, je pensais que celle des triphénols me fournirait des données plus utiles encore. Malheureusement les recherches sont ici particulièrement délicates, à cause de la difficulté que l'on éprouve à obtenir purs et à manier les dérivés alcalins qui s'oxydent immédiatement à l'air. En outre, bien que le nombre des isomères possibles soit le même que dans la série des diphénols, bien que celui des isomères qui ont été décrits soit même plus considérable que la théorie ne l'indique, il est difficile de prendre pour base des expériences thermiques, qui obligent à employer une quantité relativement considérable de matière première pure, d'autres triphénols que le pyrogallol. Je n'ai pas encore pu me procurer la phloroglucine, ni l'oxyhydroquinone (sans parler des glucines de M. A. Gautier) en quantité suffisante et dans un état de pureté convenable. Enfin, si la position des oxhydryles dans les trois diphénols paraît établie d'une manière certaine, il n'en est pas de même pour les triphénols, et l'on discute encore sur leurs formules de constitution; sur ce dernier point cependant, et en m'appuyant sur les résultats obtenus dans l'étude des diphénols, mes recherches thermiques sur les pyrogallols sodés m'ont permis d'établir que la constitution du pyrogallol est bien (1) (2) (3), c'est-à-dire à substitutions contiguës.

La préparation des trois pyrogallols sodés doit être

effectuée complètement dans une atmosphère d'hydrogène pur et sec. J'ai eu recours successivement aux deux méthodes qui permettent, dans la plupart des cas, d'obtenir les phénols sodés ou potassés.

Première méthode. — On dissout une quantité pesée de sodium dans une solution éthylique du poids correspondant de pyrogallol; on termine en chassant l'alcool par la chaleur dans un courant rapide d'hydrogène à 150°. C'est la méthode décrite pour la préparation des diphénols sodés; on doit prendre les mêmes précautions pour plonger le sodium dans la dissolution, au moyen d'un panier en fil de platine.

Seconde méthode. — On mélange deux dissolutions aqueuses concentrées de soude et de pyrogallol et l'on chauffe pour déshydrater à 150° dans l'hydrogène.

La première méthode est en général assez rapide, l'alcool très volatil pouvant être facilement éliminé; aussi doit-on toujours lui donner la préférence. Dans le cas du pyrogallol cependant, l'alcool reste fixé sur les dérivés sodiques et il est impossible de l'enlever complètement. Il forme certainement des combinaisons. Les trois produits obtenus sont presque incolores à l'abri de l'air.

La seconde méthode fournit, pour les deux premières substitutions, des corps très colorés, même dans l'hydrogène, d'aspect résineux, et retenant des proportions variables d'eau, mais elle permet de préparer presque pur et incolore le pyrogallol trisodé.

Voici les résultats des analyses :

Première méthode. — Pyrogallols sodés éthyliques, dosages du sodium à l'état de sulfate :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^5NaO^3$ $C^6H^4Na^2O^3$ $C^6H^3Na^3O^3$.	Calculé pour les formules adoptées.
$C^6H^5NaO^3 + 0,33\,C^2H^6O$.	14,02	15,54	14,08
$C^6H^4Na^2O^3 + 0,46\,C^2H^6O$.	23,75	27,06	24,02
$C^6H^3Na^3O^3 + 1,09\,C^2H^6O$.	28,50	35,94	28,50
$C^6H^3Na^3O^3 + 0,90\,C^2H^6O$.	29,52	35,94	29,56

Les trois premiers produits avaient été chauffés seulement à 125°; le quatrième n'est autre que

$$C^6H^3Na^3O^3 + 1,09\,C^2H^6O$$

chauffé de nouveau pendant quatre heures à 150°.

Seconde méthode. — Pyrogallol trisodé anhydre; dosage du sodium à l'état de sulfate (¹) :

	Trouvé.	Calculé pour $C^6H^3Na^3O^3$.	Calculé pour les formules adoptées.
$C^6H^{3,22}Na^{2,78}O^3$..........	34,18	35,94	34,33
$C^6H^3Na^3O^3 + \frac{1}{20}NaOH$...	36,21	35,94	36,16
$C^6H^3Na^3O^3 + \frac{1}{10}NaOH$...	36,29	35,94	36,38

Je n'ai pas analysé les pyrogallols mono- et disodés obtenus par la seconde méthode; d'après la pesée de ces produits comparés aux poids de pyrogallol et de soude employés, le pyrogallol monosodé retenait $\frac{1}{10}$ de H^2O environ et le pyrogallol disodé 1 molécule d'eau, mais ces corps sont trop impurs pour fournir des données thermiques acceptables.

On voit que les trois derniers produits ont à peu près la composition du pyrogallol trisodé; dans le premier cas, sur 3Na il manque $\frac{1}{4,5}$ Na; dans les deux autres

(¹) Les dosages alcalimétriques donnent des nombres peu différents, mais variables d'une expérience à l'autre et très incertains, le virage de la phénol-phtaléine ayant lieu graduellement.

il y a en trop $\frac{1}{20}$ à $\frac{1}{10}$ de Na. L'écart est donc de $\frac{1}{15}$ à $\frac{1}{60}$ de la quantité totale, en plus ou en moins. De pareilles différences sont inévitables lorsqu'on est obligé d'ajouter, à du pyrogallol pesé dans un ballon plein d'hydrogène, un volume déterminé d'une dissolution titrée et concentrée de soude; elles tiennent à l'incertitude de la mesure de ce volume, lequel, en raison de la viscosité du liquide, ne correspond qu'à peu près aux indications de la pipette et doit être apprécié par des tâtonnements successifs. Pour éviter absolument l'influence oxydante de l'air qui colore immédiatement ce composé en violet foncé, j'ai dû opérer chaque fois sur de petites quantités calculées à l'avance pour l'expérience calorimétrique; la réaction était faite dans un large tube à essai; après refroidissement on coupait le tube un peu au-dessus du niveau occupé par la substance et l'on bouchait avec soin; d'autre part, on faisait une fente circulaire à la partie inférieure du tube, de manière à pouvoir en détacher le fond au moindre choc; le tube ainsi préparé était conservé pendant quelques heures dans un flacon bouché plein d'azote. On l'ouvrait au moment même de la dissolution, le fond du tube se détachait dans l'eau, et la matière se dissolvait rapidement. On tenait compte de la masse en eau du tube de verre pesé après l'expérience. Quant aux analyses, elles étaient faites sur un volume connu de la dissolution.

Je dois ajouter qu'il n'est pas possible de dissoudre ces composés dans l'eau distillée, en présence de l'air, sans altération; on s'en aperçoit dès les premières minutes, à la coloration de la liqueur et au dégagement de chaleur qui succède à l'effet thermique dû à la dissolution. Ainsi, dans une expérience faite vers $+20^{\circ}$, l'eau du calorimètre se refroidissant régulièrement de $0^{\circ},01$ par minute, on y introduisait le pyrogallol disodé; la dissolution est complète au bout d'une minute, et le thermomètre in-

dique $+ 22°,445$; la minute suivante, on lit $+ 22°,47$, puis $+ 22°,495$, c'est-à-dire que le liquide s'échauffe de $0°,025$ par minute après l'expérience, tandis qu'on aurait dû observer un refroidissement d'au moins $0°,01$; d'où une différence de $0°,035$ au moins par minute due à l'oxydation. Pour éviter cette complication dont il est impossible de tenir compte exactement, j'ai dû renoncer à la dissolution directe dans l'eau, et j'ai pris comme dissolvant un mélange d'eau et d'acide sulfurique ($40^{gr} = 2^{lit}$) fait à l'avance et tel que la liqueur finale fût la même que si l'on avait dissous les pyrogallols sodés dans 4^{lit}, 6 ou 8 litres (pour une molécule), et ajouté ensuite l'acide sulfurique ($40^{gr} = 2^{lit}$) pour neutraliser exactement. Connaissant les chaleurs de neutralisation de la soude par l'acide sulfurique et par le pyrogallol à la température de l'expérience et dans les mêmes conditions de dilution, il suffit d'en faire la différence et de la retrancher du nombre obtenu pour avoir la chaleur de dissolution du composé sans oxydation. Avec ces précautions, la liqueur reste incolore et ne s'échauffe pas.

L'étude thermique de ces composés a été précédée de la détermination de la chaleur de dissolution du pyrogallol et des chaleurs de neutralisation successives par la soude. Ces données sont vers 20° :

Chaleur de dissolution du $C^6H^6O^3$ ($1^{mol} = 126 = 2^{lit}$)... $-3^{Cal},47$

		Cal	
$C^6H^6O^3(2^{lit})$	+ 1er NaOH (2^{lit}).......	+6,20	
»	+ 2e NaOH »	+6,19	total : +13,08 Cal
»	+ 3e NaOH »	+0,69	

La détermination même de ces chaleurs de neutralisation exige certaines précautions, toujours en raison de l'altération des liqueurs en présence de l'air pendant la période consécutive. Avec 2 ou 3 molécules de soude,

l'échauffement est en effet très notable, ce qui enlève toute précision aux corrections. J'ai remarqué qu'avec la première molécule l'élévation de température est faible et atteint à peine 0°,01 par minute, ce qui correspond à $\frac{1}{150}$ de la quantité à mesurer. On peut dès lors la négliger, et c'est ainsi, par neutralisation directe en présence de l'air, que j'ai obtenu le nombre $+6^{Cal},20$; il peut être trop élevé de $0^{Cal},03$ à $0^{Cal},04$. Pour les deux autres expériences, l'échauffement est beaucoup plus considérable, mais seulement après la deuxième ou troisième minute; on doit donc se procurer des liquides dont les températures initiales soient à peu près invariables avant l'expérience, faire le mélange rapidement et lire la température une demi-minute après. Dans ces conditions on ne commet pas une erreur, toujours en trop, de plus de $\frac{1}{100}$ de la quantité totale, et l'on supprime les corrections qu'il serait impossible de faire directement. J'ai préféré ce procédé à celui qu'avaient employé MM. Berthelot et Werner pour déterminer ces mêmes données, et qui consiste à opérer dans des fioles calorimétriques complètement closes, remplies d'azote, et avec des liqueurs saturées d'azote; outre la complication apportée dans les manipulations par la nécessité d'éliminer ainsi l'oxygène de l'air et de l'eau, l'emploi des fioles calorimétriques en verre diminue toujours la précision des mesures, soit à cause de l'incertitude de la chaleur spécifique du verre employé, soit à cause de sa faible conductibilité, de sa masse en eau considérable, et surtout des portions de la fiole qui émergent nécessairement.

Les nombres de MM. Berthelot et Werner correspondent d'ailleurs à une température de $+11°$ environ et à une dilution de 12^{lit} pour une molécule de pyrogallol, dilution beaucoup plus considérable que celle (2^{lit}) que je prends constamment pour avoir des résultats comparables.

Ces savants avaient trouvé :

	Cal	
Disssolution du pyrogallol........	— 3,71	
Neutralisation avec le 1[er] Na OH...	+ 6,397	
» 2[e] » . .	+ 6,386	total : + 13,804 Cal
» 3[e] » ...	+ 1,021	
» 4[e] » ...	+ 0,000	

nombres assez voisins de ceux que j'ai obtenus, mais cependant constamment un peu plus élevés, ce qui doit tenir surtout à la différence de température des deux séries d'expéiiences.

Ces données étant connues, j'ai d'abord fait l'étude thermique des trois produits :

$$C^6H^5NaO^3 + 0,33\,C^2H^6O,$$
$$C^6H^4Na^2O^3 + 0,46\,C^2H^6O,$$
$$C^6H^3Na^3O^3 + C^2H^6O,$$

obtenus par la première méthode, en supposant provisoiment l'alcoöl non combiné.

J'ai trouvé, pour les chaleurs de dissolution, entre $+20^o$ et $+22^o$:

	Cal		gr
P. monosodé (4^{lit})......	+ 3,05	pour *pm*	= 148
P. disodé (6^{lit})...	+ 11,22	»	= 170
P. trisodé (8^{lit})........	+ 18,42	»	= 192

d'où l'on déduit :

	Cal
$C^6H^6O^3$ sol. + Na sol. = H gaz + $C^6H^5NaO^3$ sol.....	+ 42,76
$C^6H^5NaO^3$ sol. + Na sol. = H gaz + $C^6H^4Na^2O^8$ sol.	+ 41,08
$C^6H^4Na^2O^3$ sol. + Na sol. = H gaz + $C^6H^3Na^3O^3$ sol.	+ 36,57
$C^6H^6O^3$ sol. + 3 Na sol. = H^3 gaz + $C^6H^3Na^3O^3$ sol....	$+120,41 = 40,14 \times 3$

En partant de n NaOH et avec formation de $n\,H^2O$ sol. au lieu de n H gaz, il faudrait retrancher de chacun de ces nombres $n \times 31,87$, ce qui donnerait

$$+10,89, \quad +9,21, \quad +4,70 \quad \text{et} \quad +24,81 = 8,27 \times 3;$$

mais ces nombres sont certainement trop élevés, car il est impossible de supposer, comme on l'a fait jusqu'ici, que l'alcool n'est pas combiné dans les produits précédents. Les deux premiers sont certainement des composés alcooliques en grande partie dissociés; le troisième a été obtenu avec des quantités d'alcool différentes $+1,09\,C^2H^6O$ à 125° et $+0,90\,C^2H^6O$ à 150°, ce qui prouve bien qu'on est en présence de combinaisons perdant lentement de l'alcool; ce corps serait rapidement et complètement éliminé à 150° et même à 125° s'il était simplement mélangé au pyrogallol trisodé. Nous ne connaissons pas la chaleur dégagée par ces combinaisons alcooliques, mais l'étude des produits obtenus par la seconde méthode va nous permettre de la déterminer pour le composé trisodé, et, par suite, d'en tenir compte.

Ces produits :

$$C^6H^{3,22}Na^{2,78}O^3$$
$$C^6H^3Na^3O^3 + \tfrac{1}{20}\,NaOH,$$
$$C^6H^3Na^3O^3 + \tfrac{1}{10}\,NaOH,$$

sont en effet formés par du pyrogallol trisodé presque pur, surtout les deux derniers. On peut facilement et sans erreur sensible tenir compte de la petite quantité de soude en excès en retranchant de la chaleur de dissolution obtenue $\frac{1}{20}$ ou $\frac{1}{10}$ de $+9,78$, chaleur de dissolution de la soude.

Tout calcul fait, on trouve aussi, pour $C^6H^3Na^3O^3$ (dans 8^{lit}) le nombre $+22^{Cal},74$, ce qui donne :

$$C^6H^6O^3\,\text{sol.} + Na^3\,\text{sol.} = H^3\,\text{gaz} + C^6H^3Na^3O^3\,\text{sol.} \ldots \quad +116^{Cal},09$$

au lieu de $+120,41$; soit $+38,70\times3$ au lieu de $+40,14\times3$.

A partir de $3NaOH$ sol. et pour former $3H^2O$ sol., on aurait $+20,49$ au lieu de $24,81$, soit $+6,83\times3$ au lieu de $+8,27\times3$.

La différence

$$+22,74 - 18,42$$

ou bien

$$+120,41 - 116,09,$$

ou encore

$$+24,81 - 20,49;$$

soit

$$+4,32,$$

représente précisément la chaleur de combinaison de l'alcool et du pyrogallol trisodé :

$C^6H^3Na^3O^3$ sol. + C^2H^6O liq.
= $C^6H^3Na^3O^3$, C^2H^6O sol.................. $+4^{Cal},32$

c'est le même nombre que pour beaucoup de combinaisons analogues formées par des alcoolates alcalins combinés à 1 molécule alcoolique; ce résultat est donc conforme aux prévisions.

J'ai dit que la seconde méthode ne permet pas de préparer à l'état de pureté les pyrogallols mono et disodés; on ne peut donc pas déterminer de la même manière les corrections qu'il faudrait faire subir aux nombres correspondants.

Cependant on peut les évaluer avec une approximation suffisante, en admettant que les fractions de molécule alcoolique 0,33 et 0,46 que contiennent les deux premiers produits (première méthode) sont soudées de la même manière aux pyrogallols mono et disodés, et adoptant la même correction 4,32 par molécule. L'erreur possible en faisant cette hypothèse n'est certainement supérieure à $\pm 0^{Cal},5$, surtout si l'on remarque qu'il s'agit ici d'une fraction de molécule. Les nombres obtenus $+42,76$ et $+41,08$ deviennent ainsi $+41,34$ et $+39,09$ (1).

---

(1) Il est probable cependant que ces corrections sont un peu trop

Ces deux nombres étant connus, on a

$$+41,34+39,09+x=+116,09,$$

x étant la troisième valeur : d'où

$$x=+35,66,$$

et l'on peut écrire

$C^6H^6O^3$ sol. + Na sol. = H gaz + $C^6H^5NaO^3$ sol.....	+ 41,34
$C^6H^5NaO^3$ sol. + Na sol. = H gaz + $C^6H^4Na^2O^3$ sol.	+ 39,09
$C^6H^4Na^2O^3$ sol. + Na sol. = H gaz + $C^6H^3Na^3O^3$ sol.	+ 35,66
$C^6H^6O^3$ sol. + Na^3 sol. = H^3 gaz + $C^6H^3Na^3O^3$ sol.....	+116,09 = 38,70 × 3

à partir de nNaOH sol. et avec formation de $n\,H^2O$ sol.; on aurait

$$+9,47, \quad +7,22, \quad +3,79 \quad \text{et} \quad +20,49=6,83\times 3.$$

On voit que les trois nombres 41,34, 39,09 et 35,66 diminuent régulièrement. Les deux différences sont + 2,25 et + 3,43. La valeur intermédiaire + 39,09 est exactement celle du phénol ordinaire + 39,10; c'est là un rapprochement qui ne peut pas être fortuit, surtout si l'on se rappelle que la pyrocatéchine donnait + 44,29 et + 33,76, dont la moyenne est + 39,025. Ces trois nombres :

+ 39,10 phénol ordinaire,
+ 39,09 seconde fonction du pyrogallol,
+ 39,025 valeur moyenne de la pyrocatéchine,

sont identiques.

Quant aux fonctions extrêmes, leurs valeurs + 41,34

---

fortes, puisque les produits obtenus retenaient seulement 0,33 et 0,46 C^2H^6O, tandis que le pyrogallol trisodé retenait 1 molécule d'alcool, dans les mêmes conditions de température, ce qui indiquerait une chaleur de formation moindre pour les combinaisons alcooliques dans les deux premiers cas, mais l'erreur commise est certainement très faible.

et + 35,66 donnent comme moyenne + 38,50 ; c'est un nombre un peu plus faible que les précédents, mais qui se rapproche beaucoup de la valeur moyenne de la résorcine + 38,60.

Tous ces nombres sont notablement supérieurs à la valeur moyenne de l'hydroquinone + 37,36.

Enfin la valeur moyenne des trois fonctions du pyrogallol est + 38,70, un peu plus faible que + 39 et + 39,10, surpassant à peine la valeur moyenne de la résorcine + 38,60.

Telles sont les comparaisons qui viennent immédiatement à l'esprit; elles conduisent à des rapprochements curieux. En les examinant de plus près, elles vont nous permettre d'établir sur des bases expérimentales et positives la constitution encore un peu hypothétique du pyrogallol.

Pendant longtemps, en effet, on n'a pas su quelles positions attribuer aux trois OH du pyrogallol, et il devait en être ainsi tant que ce triphénol était seul bien connu. Ses modes de formation et ses propriétés n'indiquaient pas quelle formule lui convenait le mieux parmi les trois groupements possibles :

(1,2,3), (1,2,4), (1,3,5).

La phloroglucine ayant été obtenue en faisant fondre la résorcine (1, 3) avec la potasse, on a été conduit à écrire la formule de ce nouveau triphénol (1, 3, 5), en supposant que les deux OH de la résorcine restaient à leur place et que le troisième se substituait à H en position 5. A la vérité, ce sont là deux hypothèses, et si la première paraît assez naturelle, la seconde n'a pour elle que des raisons d'analogie assez lointaine; on pourrait en effet admettre aussi bien que les deux premiers OH restant toujours en 1 et 3, le troisième vient se fixer en 4, ce qui donnerait (1, 3, 4), c'est-à-dire (1, 2, 4), ou bien

en 2, ce qui donnerait (1, 2, 3). Cependant la formule (1, 3, 5) s'accorde bien avec l'existence de la combinaison de la phloroglucine avec 3 molécules d'hydroxylamine, surtout si l'on admet, comme on le fait généralement (mais c'est encore une hypothèse), que cette combinaison appartient au type hydrure de benzène.

Quoi qu'il en soit, la formule (1, 3, 5) a été adoptée pour la phloroglucine. Il ne restait donc, pour le pyrogallol, que les deux formules possibles (1, 2, 3) et (1, 2, 4).

C'est entre ces deux formules que l'on a hésité longtemps; il règne à ce sujet une grande confusion dans les divers Ouvrages classiques, les uns préférant la première, les autres la seconde; mais aucun n'indique les raisons de ses préférences. Notons cependant que, en général, les plus récents adoptent presque tous (1, 2, 3), alors que les plus anciens écrivent (1, 2, 4).

La raison de ce changement paraît être l'étude du troisième triphénol isomérique, l'oxyhydroquinone, que l'on obtient par oxydation de l'hydroquinone au moyen de la potasse fondante. Dans cette réaction, on admet encore que les deux OH primitifs conservent leurs positions 1 et 4. La troisième substitution ne peut être qu'en 2 ou 3, ce qui revient au même. Il en résulte que la constitution de l'oxyhydroquinone est (1, 2, 4). Dès lors, le problème est résolu et, par exclusion, la formule du pyrogallol ne peut être que (1, 2, 3), c'est-à-dire à fonctions contiguës :

```
            OH
           /
         C
       // 1 \
   HC6       2C-OH
    |         ||
   HC5  4   3C-OH.
       \\  /
         C
          \
           H
```

Tel est l'enchaînement des raisonnements qui permet-

tent de fixer la constitution des trois diphénols isomériques.

Il est à peine besoin de faire remarquer que ces conclusions ne sont pas inattaquables. Ainsi, tandis que l'action de la potasse sur l'hydroquinone donne un troisième OH qui vient se placer en 2 ou en 3, c'est-à-dire à côté d'un des deux premiers, la même réaction faite avec la résorcine (1, 3) fournirait un troisième OH qui serait complètement séparé des deux premiers, en position 5.

On a vu cependant dans les expériences de neutralisation par la soude publiées par MM. Berthelot et Werner en 1885, expériences que j'ai rappelées plus haut et que j'ai répétées, un argument positif en faveur de la formule (1, 2, 3) du pyrogallol, jusque-là adoptée seulement par exclusion. En effet, ces savants avaient trouvé les trois nombres successifs

$$+6,40, \quad +6,38 \quad \text{et} \quad +1,02:$$

la dernière fonction paraît donc plus faible que les autres, comme il arrive pour la pyrocatéchine (1, 2) qui donne + 6,26 et + 1,40, tandis que la résorcine (1, 3) fournit + 8,22 et + 7,36, et l'hydroquinone (1, 4) + 8,00 et + 6,36. En outre, la valeur moyenne du pyrogallol (en dissolutions étendues) était + 4,60, plus faible que celle de la phloroglucine (+ 6,09), de même que la pyrocatéchine paraissait aussi moins acide (valeur moyenne + 3,83) que ses deux isomères (7,79 et 7,18). On déduit de ces comparaisons que les fonctions du pyrogallol doivent être contiguës (1, 2, 3), comme celles de la pyrocatéchine.

Mais on peut objecter à ces arguments d'abord que la phloroglucine (+ 8,35, + 8,38 et + 1,53) indique une diminution apparente, presque aussi marquée que le pyrogallol pour la troisième fonction, alors qu'elle devrait donner trois nombres presque égaux, voisins de + 7 ou

+ 8, puisqu'on la rapproche de la résorcine. D'autre part, la comparaison des valeurs des fonctions en dissolutions étendues est toujours très incertaine. J'ai montré plus haut que des trois diphénols isomères, la pyrocatéchine, qui donne la valeur moyenne la plus faible en présence de l'eau, est, au contraire, le plus acide pour les réactions réellement comparables, c'est-à-dire rapportées aux corps solides. Dans les dissolutions, l'affinité des corps pour l'eau intervient le plus souvent et très inégalement; pour les acides très faibles, comme le sont les phénols, son action peut être très marquée; elle peut alors modifier non seulement la valeur, mais le sens des différences à mesurer.

Tout ce que l'on peut dire, c'est donc que les expériences de neutralisation ne sont pas contraires à l'hypothèse (1, 2, 3); mais elles ne lui fournissent pas une base de grande valeur.

Il en est autrement des déterminations de la chaleur dégagée, en l'absence de l'eau, par la substitution de Na à H dans chaque fonction.

Nos trois nombres :

$$+41,34, \quad +39,09 \quad \text{et} \quad +35,66,$$

donnent une valeur moyenne + 38,70 qui tout d'abord semble devoir faire rapprocher le pyrogallol de la résorcine (1, 3) qui donne + 38,60, tandis que la pyrocatéchine (1, 2) et l'hydroquinone (1, 4) fournissent + 39,02 et + 37,36. Cette remarque nous conduirait à la formule (1, 3, 5).

Mais j'ai montré que ce qui caractérise surtout la résorcine, c'est-à-dire la position *méta,* c'est moins la valeur moyenne + 38,60, à peine différente de + 39,02, que ce fait que les deux fonctions paraissent avoir sensiblement la même valeur + 38,70 et + 38,50. En d'autres termes, il ne se forme pas de combinaison intramolécu-

laire au moment de la première substitution sodique, sans doute à cause de la séparation des deux OH par CH. Or, le pyrogallol se comporte, à ce point de vue, tout autrement; les trois fonctions ont des valeurs apparentes nettement différentes et décroissantes.

Cette observation doit faire écarter absolument l'hypothèse de la constitution (1, 3, 5).

La notation (1, 2, 4) ne convient pas non plus au pyrogallol. En effet, elle suppose l'existence de deux OH placés en 1 et 4, c'est-à-dire dans les mêmes positions que les OH de l'hydroquinone. Or, ce composé nous montre que, dans ce cas, les deux fonctions sont inégales et de valeur moyenne beaucoup plus faible que celle de la fonction phénol ordinaire (37,36 au lieu de 39,10). Le pyrogallol fournit bien, pour ces deux fonctions extrêmes, des nombres inégaux +41,34 et +35,66, mais leur valeur moyenne est +38,50, nombre bien plus élevé que 37,36 et se rapprochant de 39,10.

Au contraire, il est impossible de ne pas rapprocher 38,50 de la valeur moyenne de la résorcine +38,60, et de ne pas en conclure que les deux fonctions extrêmes du pyrogallol sont en 1 et 3.

Il est vrai que la résorcine (1, 3) fournit deux valeurs presque identiques +38,70 et +38,58, ce qui tient, avons-nous dit, à ce qu'il ne se forme pas de combinaison intramoléculaire. Ici les valeurs sont très inégales : +41,34 et +35,66. Mais si la résorcine ne forme pas de combinaison intramoléculaire, c'est que les deux fonctions sont séparées par un CH. Dans le cas du pyrogallol, ces deux OH placés en 1 et 3 sont séparés par une autre fonction pareille en 2 ; les combinaisons intramoléculaires peuvent donc successivement se produire et se détruire de la première à la troisième fonction.

Remarquons encore que la fonction intermédiaire 2 nous apparaît et doit, en effet, apparaître avec sa valeur

réelle + 39,09; non pas qu'elle ne puisse former de combinaison intramoléculaire, mais parce que, pour entrer en réaction, elle doit se dégager de la combinaison qu'elle a produite avec la première fonction substituée, puis elle subit l'action du sodium, et immédiatement forme une nouvelle combinaison avec la troisième fonction libre. Si ces deux combinaisons dégagent sensiblement la même quantité de chaleur, on comprend que la destruction de la première doit faire équilibre à la production de la dernière au point de vue thermique, et que le résultat observé doit être le même que s'il était dû uniquement à la substitution sodique dans la seconde fonction. Le nombre trouvé sera donc celui que fournit le phénol ordinaire + 39,10.

La conclusion de ces faits est que le pyrogallol est un triphénol à fonctions contiguës (1, 2, 3).

Depuis la publication du résumé de ces expériences dans les *Comptes rendus* de l'Académie des Sciences, MM. H. Causse et C. Bayard ont publié des recherches sur les antimonites des phénols ([1]), qui conduisent à la même conclusion, c'est-à-dire à la formule (1, 2, 3). En effet, ils ont remarqué d'une part que, parmi les trois diphénols isomériques, la pyrocatéchine seule donne un antimonite $C^6H^4 \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ \diagdown O \diagup \end{smallmatrix} SbOH$, tandis que la résorcine et l'hydroquinone, qui sont à fonctions non contiguës, ne fournissent pas de dérivés analogues; avec le pyrogallol, ils ont obtenu d'abord un antimonite acide $C^6H^3 \begin{smallmatrix} \diagup O \diagdown \\ - O \diagup \\ \diagdown OH \end{smallmatrix} SbOH$, ce qui exclut immédiatement l'hypothèse (1, 3, 5) et montre qu'il y a au moins deux fonc-

([1]) *Comptes rendus*, t. CXIV, p. 1072, et t. CXV, p. 507.

tions contiguës, puis un antimonite neutre $C^6H^3\!\!\begin{array}{c}\diagup O \diagdown \\ -O- \\ \diagdown O \diagup\end{array}\!\!Sb$,

ce qui, par analogie, montre que les trois fonctions sont bien contiguës (1, 2, 3).

La constitution du pyrogallol paraît donc établie sur des bases certaines.

Résumé et Conclusions.

J'ai préparé à l'état de pureté les composés solides suivants :

C^6H^5KO,
C^6H^5NaO,
$C^6H^5NaO^2$ ortho,
$C^6H^5NaO^2$ méta,
$C^6H^5NaO^2$ para,
$C^6H^4Na^2O^2$ ortho,
$C^6H^4Na^2O^2$ méta,
$C^6H^4Na^2O^2$ para,
$C^6H^5NaO^3$,
$C^6H^4Na^2O^3$,
$C^6H^3Na^3O^3$,
$C^6H^3Na^3O^3 + C^2H^6O$.

J'ai fait connaître leur chaleur de formation, ce qui m'a amené aux conclusions suivantes :

1° La fonction phénol (sauf quelques réserves en ce qui concerne l'hydroquinone) a une valeur de substitution sodique comprise entre + 38,6 et + 39,1, c'est-à-dire sensiblement constante. Elle ne dépend pas du nombre de fonctions réunies dans la molécule.

2° A ce point de vue, les phénols (+ 39) se placent entre les acides (+ 50) et les alcools (+ 30 en moyenne), exactement à égale distance entre le triméthylcarbinol et l'acide acétique ou benzoïque.

3° L'acidité moyenne des fonctions des trois diphénols

isomériques décroit un peu de la pyrocatéchine à la résorcine, puis de la résorcine à l'hydroquinone, à mesure que les fonctions s'éloignent dans la molécule.

4° Dans la pyrocatéchine, les deux fonctions étant contiguës, la première paraît plus acide que la seconde, ce qui n'est probablement qu'une apparence due à une combinaison moléculaire.

5° Dans la résorcine, les deux fonctions étant séparées par un CH, la combinaison moléculaire ne se forme pas et les deux fonctions paraissent sensiblement équivalentes.

6° Dans l'hydroquinone (1, 4), la combinaison moléculaire se produit de nouveau, probablement à l'intérieur du noyau.

7° L'acidité relative des fonctions doit être mesurée par la chaleur de substitution métallique, et non par les chaleurs de neutralisation.

8° La constitution du pyrogallol est (1, 2, 3). C'est un triphénol à fonctions contiguës.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE SUR LA RÉFLEXION CRISTALLINE INTERNE;

Par M. B. BRUNHES.

INTRODUCTION.

L'étude de la réflexion à la surface des milieux isotropes transparents, à la surface des corps absorbants, ou encore à la surface extérieure des cristaux, a donné lieu à de nombreuses recherches expérimentales. Ce qu'il y a de commun aux trois cas que je viens d'énumérer, c'est qu'un rayon incident unique donne toujours un rayon réfléchi unique.

Au contraire, si nous considérons un rayon qui chemine à l'intérieur d'un milieu anisotrope, ce rayon, arrivant à la surface qui limite le milieu, donne deux rayons réfléchis. On peut obtenir géométriquement ces deux rayons réfléchis par la construction d'Huygens. Abria ([1]) a montré que les valeurs des angles de réflexion déterminées par la loi d'Huygens concordent bien avec les valeurs que donne l'expérience directe.

Le problème expérimental de la réflexion cristalline interne comporte la détermination, non plus seulement des directions des rayons réfléchis, mais des phases et des amplitudes des deux vibrations réfléchies auxquelles donne naissance une vibration incidente connue.

Ce problème n'a pas été abordé jusqu'à présent.

Je me suis principalement attaché, dans ce travail, à l'étude de la différence de phase qui s'introduit entre les deux vibrations réfléchies provenant d'une même vibration incidente; j'ai cherché comment varie cette différence de phase avec la nature du milieu extérieur, ce qu'elle est, en particulier, dans le cas où il y a réflexion totale.

J'ai dû imaginer une méthode expérimentale spéciale ([2]), car les méthodes d'étude de la réflexion vitreuse ou métallique et de la réflexion cristalline externe ne sont plus immédiatement applicables. A la différence de marche introduite par la réflexion s'ajoute, en effet, celle qui est due à la différence des chemins parcourus par les deux rayons réfléchis à l'intérieur du cristal, avant l'émergence. La différence de marche totale sera trop grande pour pouvoir être mesurée par les méthodes ordinaires de compensation.

Il est à remarquer d'ailleurs qu'on n'aura pas à s'in-

([1]) ABRIA, *Double réflexion intérieure dans les cristaux biréfringents uniaxes* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 5e série, t. V, p. 550).

([2]) BRUNHES, *Sur la réflexion cristalline interne* (*Comptes rendus* t. CXI, p. 170).



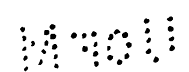
quiéter ici de l'azimut de polarisation des vibrations réfléchies. Le rayon réfléchi étant donné, le plan de polarisation de la vibration qu'il propage est déterminé. Et il est même déterminé sans ambiguïté, car la construction d'Huygens a donné, avec le rayon, l'onde qui lui est associée. Les deux rayons réfléchis sont polarisés dans des azimuts sensiblement rectangulaires.

On les ramènera au même plan de polarisation par un analyseur placé à la sortie du cristal et, comme la différence de marche est grande, on aura recours au spectroscope. Encore faut-il se placer dans des conditions où ces deux rayons réfléchis puissent être amenés à interférer. Il suffira, pour cela, que les deux rayons réfléchis soient, après l'émergence, parallèles entre eux.

Cette dernière condition, il est aisé de le vérifier, impose l'obligation de donner au cristal la forme d'une lame à faces parallèles. Prenons un prisme de cristal : un rayon incident donne deux rayons réfractés; si ces deux rayons se réfléchissent intérieurement, ils se dédoublent à leur tour et l'on a, à la sortie, quatre rayons distincts : ces quatre rayons ont tous, en général, des directions différentes.

Au contraire, avec une lame à faces parallèles, les quatre rayons émergents provenant d'un même rayon incident qui a subi une réflexion intérieure sont parallèles entre eux. Cela résulte de la construction d'Huygens.

De ces quatre rayons, il faut n'en conserver que deux, sous peine d'avoir une trop grande complication. On y parviendra en faisant tomber sur la face d'entrée de la lame cristalline un rayon polarisé dans un azimut uniradial; il donnera, en entrant, un rayon réfracté unique, qui, par réflexion intérieure, donnera deux rayons réfléchis. La réalisation de cette polarisation uniradiale à l'entrée est une des difficultés expérimentales du problème.



L'obligation d'employer une lame à faces parallèles entraîne d'autres complications. Le rayon réfléchi à la face d'entrée est parallèle aux rayons provenant de la réflexion interne; la lumière parasite qui en résulte viendra masquer le phénomène à étudier. De plus, avec une lame à faces parallèles, ayant sa face d'entrée en contact avec l'air, il ne serait pas possible d'aborder le cas où la réflexion intérieure devient totale; car un rayon entré de l'air dans le cristal pourrait sortir du cristal dans l'air, et à plus forte raison sortirait-il si le milieu en contact avec la face de sortie devenait plus réfringent.

L'emploi d'un prisme à liquide permet de s'affranchir de toutes ces difficultés. Deux des faces du prisme sont des glaces de verre, la troisième, la lame cristalline à étudier. On remplit le prisme d'un liquide ayant un indice voisin de l'indice de réfraction moyen du cristal, ce qui réduit à une proportion très faible la lumière réfléchie sur la face d'entrée.

Le principe de la méthode est donc le suivant : Un faisceau lumineux parallèle, polarisé dans un azimut uniradial, entre dans le prisme à liquide et de là dans le cristal où il se réfléchit intérieurement. Le faisceau émergent, après avoir traversé un analyseur convenablement orienté, est reçu dans un spectroscope; le spectre obtenu présente les bandes de Fizeau et Foucault. Ces bandes se déplaceront si la différence de marche entre les deux rayons réfléchis est modifiée pour une raison quelconque, en particulier si le changement du milieu en contact avec la face de sortie du cristal amène une variation dans la différence de phase introduite par la réflexion.

La lame cristalline est oblique au faisceau lumineux qui la traverse deux fois. C'est dire que, pour obtenir des bandes spectrales nettes, il faudra employer de la lu-

mière bien parallèle ([1]). De là la nécessité d'avoir recours à une source de lumière intense. J'ai fait toutes mes expériences avec la lumière solaire. Elle a, en outre, le précieux avantage de fournir dans le spectre des repères naturels. Elle a l'inconvénient de ne pas être disponible à la volonté de l'observateur.

La méthode expérimentale a été complètement établie avant d'aborder l'étude du problème théorique. J'aurais estimé peu intéressant de développer de longs calculs, si je n'avais été sûr d'en pouvoir soumettre les résultats au contrôle de l'expérience. Dans l'exposé de mes recherches il m'a paru préférable, au point de vue de la clarté, de suivre l'ordre inverse.

Le Chapitre I sera donc consacré aux *Considérations théoriques*. Après quelques remarques sur les théories de la réflexion cristalline en général, je donne quelques théorèmes relatifs à la réflexion cristalline interne, et j'indique comment ont été conduits les calculs. Le Chapitre II renferme la description de la *Méthode expérimentale*, et le Chapitre III l'*Exposé des résultats*.

Ces recherches ont été faites au laboratoire d'enseignement de la Sorbonne. Je dois la plus vive reconnaissance à M. Bouty, directeur du laboratoire, qui a suivi les progrès de mon travail avec le plus affectueux intérêt, et qui n'a cessé de me prodiguer ses précieux encouragements.

([1]) BRUNHES, *Expérience sur les spectres cannelés* (*Journal de Physique*, 2ᵉ série, t. X, p. 508).

CHAPITRE I.

CONSIDÉRATIONS THÉORIQUES.

§ 1. — SUR LES THÉORIES DE LA RÉFLEXION CRISTALLINE.

La théorie de la réflexion cristalline interne n'est pas distincte, à proprement parler, de la théorie de la réflexion cristalline externe. Les équations du problème sont les mêmes : on a changé seulement de données et d'inconnues. Il ne serait pas exact de dire qu'on a simplement *permuté* les données et les inconnues.

Rappelons brièvement ce que sont les théories de la réflexion cristalline.

Vers 1835, F.-E. Neumann ([1]) en Allemagne et Mac Cullagh ([2]) en Irlande sont arrivés séparément à fonder la première théorie de la réflexion cristalline. Chez les deux physiciens, on trouve la même préoccupation de donner une théorie de la réflexion vitreuse qui puisse être étendue, par voie de généralisation, aux milieux anisotropes; cette préoccupation les conduit à substituer aux hypothèses de Fresnel des hypothèses différentes. Frappés de ce fait que, d'après la théorie de Fresnel, il existe un vecteur, perpendiculaire à la vibration, qui reste continu quand on traverse la surface de séparation de deux milieux isotropes, ils ont été naturellement conduits à regarder ce vecteur *transversal* comme la vraie vibration lumineuse, et à ériger en principe applicable à tous les cas la conservation des transversales (*principle of the*

([1]) F.-E. NEUMANN, *Theoretische Untersuchung der Gesetze, nach welchen das Licht an der Grenze zweier vollkommen durchsichtigten Medien reflectirt und gebrochen wird* (*Mathematische Abhandlungen der K. Akad. der Wissensch. zu Berlin*, 1835, p. 1).

([2]) MAC CULLAGH, *On the laws of crystalline reflection and refraction* (*Transactions of the Royal Irish Academy*, t. XVIII, Part I, p. 31).

equivalence of the vibrations de Mac Cullagh). L'étude de la réflexion cristalline a marqué un progrès très important en Optique théorique; outre l'intérêt qui s'attache au problème en lui-même, cette étude a habitué les esprits à une idée capitale, que Mac Cullagh, en particulier, a exprimée très nettement : à savoir que, pour donner une véritable théorie de la lumière, il faut fonder sur les mêmes hypothèses, rattacher aux mêmes principes, l'explication des lois de la réflexion et de la réfraction et des lois de la double réfraction (1). L'obligation de résoudre le problème de la réflexion cristalline devait conduire Mac Cullagh et Neumann et les a conduits, en effet, à une théorie mécanique vraiment cohérente des phénomènes lumineux.

Les équations qu'avait données Fresnel pour la réflexion vitreuse ne se prêtaient pas à une généralisation aussi simple. M. Cornu (2), dans son Mémoire classique *Sur la réflexion cristalline,* a montré comment devait être faite une pareille généralisation. Son analyse éclaircit toutes les difficultés soulevées sur la question de la « discontinuité de la composante normale » : ce n'est pas la composante normale de la force qui se conserve, mais la composante *de la quantité de mouvement.* Dans le langage de la théorie électromagnétique, on peut dire que Fresnel avait constaté la discontinuité de la force électrique et que M. Cornu a écrit la continuité du flux d'induction. Mac Cullagh écrivait la continuité de la force magnétique; elle résulte de la double hypothèse qui sert de point de départ à la théorie électromagnétique : égalité des per-

---

(1) MAC CULLAGH, *On essay toward a dynamical theory of crystalline reflection and refraction* (*Transactions of the R. Irish Acad.*, t. XXI, p. 17). Les premières pages de ce second Mémoire sont consacrées au développement de cette idée.

(2) CORNU, *Sur la réflexion cristalline* (*Ann. de Chim. et de Phys.*, 4e série, t. XI, p. 283).

méabilités magnétiques de tous les milieux transparents et isotropie magnétique de ces milieux; la discontinuité électrique provient, au contraire, du brusque changement de propriétés diélectriques à la surface de séparation.

Dans le second de ses deux Mémoires, *Sur la propagation et la polarisation de la lumière dans les cristaux,* M. Sarrau [1] a traité incidemment la question de la réflexion cristalline : Mac Cullagh et les physiciens de son école avaient expliqué la biréfringence par une anisotropie dans les propriétés élastiques du milieu, et la réflexion par une différence d'élasticité. M. Sarrau et les savants qui sont arrivés après lui, par des voies différentes, aux mêmes conclusions, expliquent la biréfringence par une anisotropie dans les propriétés dynamiques ; la densité de l'éther, « variable avec la direction [2] » dans les cristaux, varie d'un corps à l'autre, et c'est par là que s'explique la réflexion. Comme la théorie de Mac Cullagh, la théorie de M. Sarrau est une théorie d'ensemble groupant les phénomènes de réflexion et de double réfraction : seulement, à l'inverse de la théorie de Mac Cullagh, elle conduit à l'hypothèse de Fresnel sur la position de la vibration dans les milieux isotropes.

Les théories dont il vient d'être question supposent toutes les deux milieux parfaitement transparents. Elles ne font pas intervenir l'absorption.

Elles supposent que les lois des phénomènes qui se passent à la surface des deux milieux sont complètement déterminées par la valeur des constantes caractéristiques de ces milieux, et que les propriétés du milieu sont com-

---

(1) SARRAU, *Journal de Liouville,* 2e série, t. XIII, p. 86.

(2) Sur cette notion de la *densité variable avec la direction,* Cf. Lord RAYLEIGH (J.-W. Strutt) : *On double refraction* (*Philos. Magaz.,* 4e série, t. XLI, p. 519). Les équations de M. Sarrau pour la propagation des petits mouvements dans les milieux anisotropes ont été redonnées par M. Glazebrook (Cf. SARRAU, *Journ. de Liouville,* t. XIII, p. 78), et GLAZEBROOK, *Philos. Magaz.,* 3e série, t. XXVI, p. 524.

plètement définies par son indice, si le milieu est isotrope; par ses indices principaux, s'il est anisotrope ([1]).

Cauchy avait donné, à la même époque que Mac Cullagh et Neumann, une théorie de la réflexion fondée sur l'existence des ondes longitudinales. Il rendait compte par là de certains phénomènes en contradiction avec les premières théories, en premier lieu, de l'existence d'une polarisation elliptique dans certains cas de réflexion partielle entre milieux transparents.

Plus tard, au moment même où M. Sarrau faisait paraître ses Mémoires sur la propagation et la polarisation de la lumière dans les cristaux, M. Boussinesq publiait sa *Théorie nouvelle des ondes lumineuses* ([2]), où il introduisait l'idée féconde d'une action réciproque entre l'éther et la matière pondérable; ses travaux ont suscité, surtout en Allemagne, une foule de théories qui toutes conduisent à plusieurs coefficients pour la définition d'un milieu transparent unique.

Je me borne à parler ici des théories précédemment examinées; elles expliquent suffisamment les phénomènes de la réflexion entre milieux isotropes transparents et à la surface extérieure des cristaux, sauf dans certains cas particuliers, comme lorsqu'on est au voisinage de l'angle de polarisation, et encore le nombre des cas où elles sont insuffisantes paraît-il être restreint chaque jour par le progrès des méthodes expérimentales ([3]).

Dans le Mémoire déjà cité, M. Cornu avait montré que les équations de Fresnel généralisées ne différaient des équations de Mac Cullagh et Neumann que par un simple

---

([1]) Sur l'existence des *couches de passage*, Cf. l'important travail de M. Bouasse, *Réflexion et réfraction dans les milieux isotropes, transparents et absorbants* (*Annales de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XVIII, p. 178).

([2]) Boussinesq, *Journal de Liouville*, 2e série, t. XIII, p. 313; 1868.

([3]) Cf. Lord Rayleigh, *Philos. Magaz.*, 5e série, t. XXXIII, p. 1.

changement de variables. Dans les deux cas, il y a quatre équations de condition à la limite qui doivent être vérifiées à la surface de séparation des deux milieux, et les deux systèmes d'équations sont équivalents.

Les équations qui résultent de la théorie de M. Sarrau sont aussi au nombre de quatre et sont équivalentes aux systèmes précédents.

M. Potier [1] a donné à ce système d'équations une forme particulièrement élégante et qui se prête très bien, soit aux considérations géométriques, soit aux calculs numériques.

Les quatre équations de condition s'obtiennent en écrivant la continuité, de part et d'autre de la surface de séparation, des quantités

$$\Sigma\lambda\varpi, \quad \Sigma\mu\varpi, \quad \Sigma\nu\varpi, \quad \Sigma\rho\varpi.$$

ϖ_1, ϖ_2, ϖ_3, ϖ_4 sont des quantités proportionnelles à la racine carrée de l'intensité lumineuse, ε est l'angle du plan de polarisation avec le plan d'incidence, j l'angle de la normale d'onde avec la normale à la surface réfléchissante, δ l'angle de conjugaison, c'est-à-dire l'angle de la normale d'onde et du rayon, et les quantités désignées par λ, μ, ν, ρ sont données par

$$\lambda = \cos j \sin\varepsilon - \operatorname{tang}\delta \sin j,$$

$$\rho = \frac{\sin\varepsilon}{\sin j},$$

$$\mu = \cos\varepsilon,$$

$$\nu = \cos\varepsilon \cot j.$$

Entre les quatre quantités λ, ρ, μ, ν, relatives aux deux ondes réfléchies provenant d'une même onde incidente, existe une relation que Mac Cullagh a découverte, que M. Potier a généralisée et présentée d'une façon très symé-

[1] POTIER, *Journal de Physique*, 2e série, t. X, p. 349.

trique par l'introduction de ces variables. Nous aurons occasion d'y revenir et d'en faire des applications.

Avant d'aller plus loin, on doit se demander quelles conséquences il sera possible de déduire de l'étude de la réflexion cristalline interne, au point de vue des théories optiques.

M. Robert Geigel (¹) a prétendu trouver dans l'étude de la réflexion cristalline interne un moyen pour décider entre les diverses théories de la lumière, en particulier entre le groupe de théories qui, avec Fresnel et plus récemment MM. Sarrau, W. Thomson et Glazebrook, placent la vibration perpendiculaire au plan de polarisation, et les théories qui, d'après Mac Cullagh et Franz Neumann, placent la vibration dans le plan de polarisation. Les calculs de M. Geigel ne sont pas poussés jusqu'au bout : il a recours ensuite à des considérations qui manquent de rigueur, et il ne tire aucune conclusion nette d'expériences où il s'est proposé seulement de chercher dans quel cas l'un des rayons incidents ne donne par réflexion intérieure qu'un rayon réfléchi. Son assertion m'oblige néanmoins à dire quelques mots de la question. Je me bornerai à répondre d'une façon précise à la question posée par M. Geigel, ne voulant pas rouvrir un débat désormais clos.

Il est pourtant nécessaire de rappeler brièvement ce qu'on entend par *décider entre les diverses théories optiques en présence.*

M. Poincaré a montré que, si l'on peut écrire les lois d'un phénomène physique sous la forme des équations de Lagrange, il est possible de donner de ce phénomène une explication mécanique, et que, dès qu'il existe une explication mécanique possible, il y en a une infinité également

---

(¹) ROBERT GEIGEL, *Die Frage nach der Schwingungsrichtung des polarisirten Lichte* (*Wied. Ann.*, t. XXXVIII, p. 587).

possibles entre lesquelles l'expérience ne pourra pas décider ([1]). Cette remarque, d'une si haute portée philosophique, sera un précieux guide pour le physicien dans la discussion des théories; mais il importe d'observer qu'il est rare qu'on en puisse faire une application immédiate. De ce que l'existence d'une théorie mécanique possible entraîne l'existence d'une infinité d'autres, également conformes à l'expérience, il n'en résulte pas qu'entre deux théories *données* l'expérience soit impuissante à décider. Il faut prouver que ces deux théories font bien partie *d'un même système de théories,* si l'on peut employer ce terme; un système de théories en comprend une infinité; il ne s'ensuit pas que deux théories prises au hasard fassent partie du même. Or on apercevrait aisément si les deux théories font partie du même système, si l'on était arrivé à donner aux lois du phénomène la forme d'équations de Lagrange, *où les paramètres fussent exclusivement des grandeurs expérimentales.* C'est ce que Maxwell a fait pour les équations de l'électrodynamique et de l'induction.

Malheureusement, quand il s'agit d'Optique, on ne voit pas qu'il soit aisé de donner aux lois la forme d'équations de Lagrange, où n'entreraient comme paramètres que des grandeurs expérimentales, c'est-à-dire, en dernière analyse, intensités lumineuses, angles (directions ou azimuts) et durées de périodes.

Que faut-il donc entendre par *décider* entre la théorie de Fresnel et celle de Mac Cullagh?

On n'a pas la prétention de *voir les vibrations :* toute raison qui portera à trouver plus naturel que la vibration lumineuse soit placée de telle ou telle manière comportera une part d'imagination et ne sera pas décisive. Il faut recourir d'une part aux équations, d'autre part aux

---

( ) POINCARÉ, *Électricité et Optique,* t. I, p. XIV.

seules quantités que l'expérience nous fournisse, et elle ne fournit jamais « une vibration ».

La théorie de Fresnel et celle de Mac Cullagh ne sont pas, dans la pensée de leurs auteurs, de simples interprétations différentes de mêmes faits analytiques. Il y a entre eux une différence plus profonde qui peut être énoncée ainsi :

Pour Fresnel, là où il y a lumière, c'est qu'une certaine grandeur dirigée perpendiculaire au plan de polarisation est différente de zéro ; là où il y a obscurité, c'est qu'elle est nulle ; et cette idée se précisant est devenue celle-ci : on peut représenter l'intensité lumineuse que nous donne l'expérience ([1]) par le carré moyen de la dérivée de temps d'un vecteur perpendiculaire au plan de polarisation quantité également donnée par l'expérience.

Débarrassée ainsi de son côté représentatif, l'hypothèse de Fresnel établit une relation entre des grandeurs expérimentales, et à ce titre elle peut être soumise au contrôle de l'expérience.

Pour Mac Cullagh, l'intensité peut être représentée, au contraire, par le carré de la dérivée d'un vecteur *parallèle* au plan de polarisation.

La lecture des passages où ces auteurs exposent leurs vues ne laisse aucun doute à cet égard.

Entre les théories ainsi entendues et précisées, l'expérience de M. Wiener est absolument décisive. *On ne peut pas donner à l'intensité lumineuse, telle que la fournit l'expérience, la forme du carré de la dérivée d'un vecteur parallèle au plan de polarisation que fournit l'expérience.*

On peut alors, il est vrai, garder le système d'équations de Mac Cullagh et Neumann : et si l'on appelle « théorie

---

([1]) Sur la définition expérimentale de l'intensité et les difficultés qu'elle rencontre, *voir* Poincaré, *Th. math. de la lum.*, t. II, p. 8.

de Neumann » ce système d'équations, en se réservant de donner aux quantités qui y figurent une autre interprétation, la nouvelle théorie pourra s'accorder avec l'expérience de M. Wiener.

C'est ce qu'on pourra faire, par exemple, en disant : « Nous considérons l'énergie lumineuse, dans Neumann, non comme de l'énergie cinétique, mais comme de l'énergie potentielle élastique. » Alors, en effet, on trouve proportionnalité entre l'énergie potentielle de Neumann et l'énergie cinétique de Fresnel et des autres théories qui conduisent à la perpendicularité au plan de polarisation, et l'on peut interpréter l'expérience dans les deux théories, à condition de faire correspondre à chacun des deux groupes de théories une signification différente du mot *vibration* (1).

Mais si l'on maintient au mot *vibration lumineuse* le seul sens que lui aient donné les anciens physiciens, de *vecteur dont le carré moyen de la dérivée, par rapport au temps, soit l'intensité lumineuse,* ce n'est plus là la théorie de Mac Cullagh et Neumann.

Je dis maintenant qu'entre les deux groupes de théories, même entendues dans le sens, un peu étroit, si l'on veut, que leur attribuaient leurs auteurs, les phénomènes normaux de réflexion et de réfraction sont impuissants à décider si l'on s'astreint à considérer isolément chacune des ondes réfléchies ou réfractées.

Toutes les fois qu'on a une onde plane marchant dans une direction déterminée, sur cette onde, quelle que soit la nature des vibrations qu'elle propage, on ne pourra distinguer entre le rôle du vecteur de Fresnel et celui du vecteur de Mac Cullagh, car la force magnétique et la

(1) *Voir* Cornu, Poincaré, Potier (*Comptes rendus,* t. CXII, p. 186, 325, 365, 456; *Journal de Phys.*, 2e série, t. X, p. 101).

force électrique sont constamment *perpendiculaires et proportionnelles;* cela résulte très simplement, comme l'a établi M. Raveau, du fait que la propagation *se fait dans un sens unique* (1).

La démonstration tombe dans le cas où la propagation ne se fait pas dans un sens unique; et, effectivement, lorsque le plan dans lequel on considère le mouvement lumineux est traversé dans les deux sens par le flux d'énergie, on n'a plus proportionnalité constante des deux vecteurs. Et si l'action lumineuse observée peut se représenter par le carré de la dérivée de l'un, elle ne pourra plus être représentée par la même fonction de l'autre. On pourra distinguer. C'est ce que réalise l'expérience de Wiener.

Mais, quand on aura une onde plane progressive dans un milieu isotrope transparent, on ne pourra y distinguer les deux vecteurs l'un de l'autre. Il se pourrait toutefois que cette onde donnée eût des propriétés différentes suivant que l'on admet une théorie ou une autre pour la faire dériver d'une autre onde dans des circonstances déterminées.

C'est ce qui ne saurait avoir lieu dans le cas de la réflexion et de la réfraction, simple ou double, d'une onde plane sur une surface plane. On a une onde plane incidente où l'on ne peut distinguer entre les deux vecteurs; ils interviennent symétriquement. De même dans l'onde réfléchie ou réfractée. L'onde réfléchie ou réfractée, *prise en elle-même,* ne donne pas lieu à cette dissymétrie entre les deux vecteurs, qui fait le succès de l'expérience de Wiener. Mais les diverses théories

(1) Je m'inspire presque constamment de la manière de voir de M. Raveau, qui a contribué à donner beaucoup de clarté à ces questions, en appelant l'attention sur l'importance de la considération de l'énergie et des diverses expressions de l'énergie dans la discussion des théories de la lumière. Cf. Raveau, *Comptes rendus,* t. CXII, p. 83.

en présence conduisent-elles à la même onde réfléchie ou réfractée, quand on part de la même onde incidente?

Cela dépend évidemment des conditions aux limites à la surface. La réponse sera : oui, si les conditions aux limites sont telles qu'on passe du système d'équations d'une théorie à celui d'une autre par *un simple changement de variables*. C'est ce qui a lieu. A ce changement de variables pourra correspondre une différence dans l'interprétation physique des paramètres; la correspondance entre les propriétés *élastiques* et *dynamiques* d'une part, *électriques* et *magnétiques* de l'autre, pourra être conçue de deux façons. Mais cela ne nous donne pas un moyen de distinguer expérimentalement.

Toute théorie, posée *a priori*, ne conviendra évidemment pas, en définitive, pour donner l'onde réfractée (de nouveau passée dans un milieu isotrope, cela est essentiel) ou l'onde réfléchie, que fournit l'expérience. *Mais on pourra trouver des théories conformes à l'expérience* dans les deux groupes de théories Fresnel-Sarrau ou Mac Cullagh-Neumann, et les théories de M. Cornu d'une part, de Mac Cullagh et Neumann de l'autre, et enfin de M. Sarrau satisfont aux conditions nécessaires pour qu'on ne puisse pas distinguer entre elles par les phénomènes de réflexion, puisque toutes conduisent à un système d'équations aux limites, équivalent au système d'équations de M. Potier. L'équivalence expérimentale résulte de l'équivalence des systèmes de quatre équations qui expriment les conditions aux limites [1]. Ces systèmes

[1] Si les systèmes d'équations sont équivalents, la *façon* d'établir ces équations pourra varier d'une théorie à l'autre : les considérations sur lesquelles on fonde les équations pourront être plus naturelles pour une théorie que pour une autre. C'est ainsi que M. Carvallo a fait la remarque très intéressante, que la théorie de M. Sarrau est la seule qui permette d'obtenir ces équations par l'analyse de M. Poincaré fondée sur l'hypothèse de la couche de passage (*Théorie math. de la lum.*, t. I, p. 336), *si l'on s'impose la condition que, dans le milieu*

sont équivalents au même titre que les trois systèmes de relations trigonométriques entre les éléments d'un triangle. L'équivalence des théories résulte de cette équivalence et non d'une analogie de forme analytique. Dans les expériences de M. Geigel on voulait voir l'intensité lumineuse d'une des ondes réfléchies intérieures et chercher le cas où cette intensité se réduisait à zéro. Puisque les équations de condition d'où l'on déduit l'intensité du rayon, réfracté ensuite dans le milieu isotrope extérieur, de l'intensité du rayon incident, ne diffèrent, d'une théorie à l'autre, que par un changement de variables, il est impossible de trouver dans ce phénomène un *experimentum crucis*.

Dans les expériences que je décris, on a ramené les deux ondes réfléchies intérieures à donner une onde plane unique; nous rentrons donc dans le cas envisagé précédemment. L'interférence des deux ondes réfléchies, dans le cas où, la lame n'étant plus à faces parallèles, elles auraient à la sortie des directions différentes, pourrait évidemment fournir un phénomène différent suivant la théorie admise, mais il n'y aurait rien là qui tînt aux phénomènes de réflexion cristalline : on retomberait sur le cas de l'expérience de Wiener où le flux d'énergie, traversant un plan donné, ne passe pas dans un sens unique.

Ce qui vient d'être dit suppose que chacune des ondes réfléchies ou réfractées, issues d'une onde incidente progressive plane qui n'a rencontré que des surfaces planes indéfinies, est aussi une onde plane progressive, c'est-à-dire ne marchant que dans un seul sens. On peut le

---

hétérogène qui constitue la couche de passage, l'équation des petits mouvements garde la même forme simple qu'elle a dans un milieu homogène (Carvallo, *Journal de Phys.*, 2e série, t. X, p. 58).

La discussion de l'argument que M. Carvallo a tiré de l'étude de la dispersion (*Journal de Phys.*, 2e série, t. IX, p. 257) ne rentre pas dans notre sujet. (*Voir*, à ce sujet, Drude, *Wied. Ann.*, t. XLIII, p. 177.)

regarder comme résultant des équations des petits mouvements transversaux; cela est toujours admis, bien qu'il y eût peut-être à y regarder d'un peu plus près.

En résumé, l'étude de la réflexion cristalline interne ne nous fournira aucun critérium nouveau pour différencier les diverses théories de la lumière.

§ 2. — Application de la théorie a la réflexion cristalline interne.

Une onde qui se réfléchit à l'intérieur d'un cristal donne, en général, deux ondes réfléchies. En effet, à une incidence déterminée dans le milieu isotrope extérieur, correspondent quatre ondes intérieures. Si la surface limite est prise pour plan des xy et si l'axe Oy est dirigé normalement au plan d'incidence, on devra chercher à satisfaire aux équations du mouvement lumineux par des fonctions

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} \xi &= \xi_1\, e^{i(\alpha x+\beta t)},\\ \eta &= \eta_1\, e^{i(\alpha x+\beta t)},\\ \zeta &= \zeta_1\, e^{i(\alpha x+\beta t)}, \end{aligned}\right.$$

ξ_1, η_1, ζ_1 étant des fonctions de la seule variable z [1].

S'imposer cette forme pour les fonctions ξ, η, ζ revient d'ailleurs exactement à admettre à l'avance la construction d'Huygens.

En remplaçant les dérivées partielles de ξ, η, ζ par leurs expressions tirées de (1) dans les équations du mouvement, on obtient un système d'équations différentielles ordinaires, définissant ξ_1, η_1, ζ_1 comme fonctions de z. Ces équations sont linéaires *et du second ordre*, dans le cas d'un milieu isotrope. La dérivée première manque,

---

(1) Poincaré, *Théorie mathématique de la lumière*, t. I, p. 337.

ce qui indique que les deux solutions ont des arguments égaux et de signes contraires.

Dans le cas d'un milieu anisotrope, les équations sont linéaires *et du quatrième ordre* (1).

---

(1) Les trois équations du système étant du second ordre, on devrait arriver, en éliminant deux des fonctions et leurs dérivées, à une équation du sixième ordre pour définir la troisième fonction. On trouve aisément que les deux termes d'ordre le plus élevé manquent dans l'équation.

On peut le démontrer, par exemple, en écrivant les équations sous la forme qui correspond à la théorie de Fresnel modifiée. J'emploie les notations mêmes de M. Poincaré (*Théorie math. de la lumière*, t. I, p. 360)

$$\frac{d^2\xi}{dt^2} = -\frac{d}{dx}\frac{dW_2}{d\xi'_x} - \frac{d}{dy}\frac{dW_2}{d\xi'_y} - \frac{d}{dz}\frac{dW_2}{d\xi'_z},$$

$$\frac{d^2\eta}{dt^2} = -\frac{d}{dx}\frac{dW_2}{d\eta'_x} - \frac{d}{dy}\frac{dW_2}{d\eta'_y} - \frac{d}{dz}\frac{dW_2}{d\eta'_z},$$

$$\frac{d^2\zeta}{dt^2} = -\frac{d}{dx}\frac{dW_2}{d\zeta'_x} - \frac{d}{dy}\frac{dW_2}{d\zeta'_y} - \frac{d}{dz}\frac{dW_2}{d\zeta'_z},$$

avec

$$2W_2 = au^2 + bv^2 + cw^2 + 2evw + 2fuw + 2guv$$

et

$$u = \zeta'_y - \eta'_z,$$
$$v = \xi'_z - \zeta'_x,$$
$$w = \eta'_x - \xi'_y.$$

a, b, c, e, f, g définissent l'ellipsoïde d'élasticité optique du milieu anisotrope et son orientation par rapport à la surface réfléchissante et au plan d'incidence.

En tenant compte de (1), on arrive pour ξ_1, η_1, ζ_1 aux équations

$$-\beta^2\xi_1 = g\frac{d^2\eta_1}{dz^2} - b\frac{d^2\xi_1}{dz^2} + i\alpha b\frac{d\zeta_1}{dz} - i\alpha e\frac{d\eta_1}{dz},$$

$$-\beta^2\eta_1 = 2i\alpha f\frac{d\eta_1}{dz} - e\left(i\alpha\frac{d\xi_1}{dz} + \alpha^2\zeta_1\right) + g\left(\frac{d^2\xi_1}{dz^2} - i\alpha\frac{d\zeta_1}{dz}\right) + \alpha^2 c\eta_1 - a\frac{d^2\eta_1}{dz^2},$$

$$-\beta^2\zeta_1 = -i\alpha g\frac{d\eta_1}{dz} + i\alpha b\frac{d\xi_1}{dz} + \alpha^2 b\zeta_1 - \alpha^2 e\eta_1.$$

La première de ces trois équations est du premier ordre; la combi-

Il peut arriver que l'onde incidente ne donne lieu qu'à une onde réfléchie. Les deux ondes réfléchies sont toujours bien déterminées en direction, mais l'énergie lumineuse transportée par l'une d'elles peut être nulle. Avec les lames uniaxes sur lesquelles ont porté mes expériences, le fait se produit dans deux circonstances bien distinctes.

1° Si les plans de polarisation de l'onde incidente intérieure et de l'onde conjuguée sont précisément le plan d'incidence et le plan perpendiculaire, et si la surface réfléchissante est un plan de symétrie du cristal, alors, *quelle que soit l'incidence,* la seule onde réfléchie pour laquelle l'intensité n'est pas nulle est celle qui est polarisée comme l'onde incidente. Le rayon ordinaire donne un réfléchi ordinaire, le rayon extraordinaire un rayon extraordinaire. On réalise les conditions énoncées avec une lame uniaxe taillée perpendiculairement à l'axe.

2° Il se pourra, au contraire, qu'en faisant varier l'incidence d'une façon continue, on trouve une valeur particulière de l'incidence qui corresponde à une *réflexion uniradiale.* Le rayon ordinaire incident ne donnera, par exemple, qu'un rayon extraordinaire. Mais le rayon extraordinaire incident qui lui est associé donnera les deux réfléchis. C'est ce qui se produit avec une lame uniaxe parallèle à l'axe; le plan d'incidence faisant un angle constant avec la section principale de la lame, on trouve

---

naison de la première et de la troisième donne immédiatement

$$\frac{d\zeta_1}{dz} = -i\alpha\xi_1.$$

On a donc un système de deux équations du premier ordre et d'une du second; on aura seulement le quatrième ordre pour l'équation résultante. Dans les milieux isotropes, on a

$$a = b = c,$$
$$e = f = g = 0.$$

une valeur de l'incidence entre l'angle limite et l'angle de polarisation, pour laquelle un des rayons incidents, mais un seul, subit la réflexion uniradiale.

L'examen de ces deux cas particuliers, très différents l'un de l'autre, ne peut venir qu'après l'étude théorique du problème général.

Je ferai usage, dans toute cette étude, des notations de M. Potier ([1]).

Étudions la réflexion intérieure d'une vibration ϖ_1, faisant partie de l'onde $(\lambda_1, \rho_1, \mu_1, \nu_1)$. On n'a qu'un rayon intérieur : on a eu soin de polariser dans l'azimut de polarisation uniradiale. Si p est la racine carrée de l'intensité de la lumière réfractée dans le milieu isotrope extérieur, si α est l'azimut de polarisation de cette lumière réfractée et si i est l'angle de réfraction, on a

$$(2)\quad \begin{cases} a. & p \sin\alpha \cos i = \lambda_1 \varpi_1 + \lambda_3 \varpi_3 + \lambda_4 \varpi_4, \\ b. & p \sin\alpha \dfrac{1}{\sin i} = \rho_1 \varpi_1 + \rho_3 \varpi_3 + \rho_4 \varpi_4, \\ c. & p \cos\alpha = \mu_1 \varpi_1 + \mu_3 \varpi_3 + \mu_4 \varpi_4, \\ d. & p \cos\alpha \cot i = \nu_1 \varpi_1 + \nu_3 \varpi_3 + \nu_4 \varpi_4. \end{cases}$$

Ces formules déterminent les quatre inconnues, ϖ_3 et ϖ_4 amplitudes des deux vibrations réfléchies, p amplitude de la réfractée, α azimut de la réfractée.

Elles sont applicables au cas où il y a réflexion totale : alors i est imaginaire, mais les quantités λ, μ, ν, ρ restent réelles. ϖ_3 et ϖ_4 ont des valeurs imaginaires que l'on doit interpréter comme Fresnel a interprété le cas de la réflexion totale entre milieux isotropes.

Nous n'avons pas à nous inquiéter de ce que devient la signification de α, puisque nous pouvons éliminer d'une part $p\cos\alpha$ entre les équations (2_c) et (2_d), et d'autre part $p\sin\alpha$ entre (2_a) et (2_b), c'est-à-dire les composantes de la

([1]) Potier, *Journal de Physique*, 2e série, t. X, p. 349.

vibration réfractée évanescente suivant Ox et Oy,

$$(3)\quad \left\{\begin{aligned} &(\mu_1 \cot i - \nu_1)\varpi_1 + (\mu_3 \cot i - \nu_3)\varpi_3 \\ &\qquad + (\mu_4 \cot i - \nu_4)\varpi_4 = 0, \\ &(\lambda_1 - \rho_1 \sin i \cos i)\varpi_1 + (\lambda_3 - \rho_3 \sin i \cos i)\varpi_3 \\ &\qquad + (\lambda_4 - \rho_4 \sin i \cos i)\varpi_4 = 0. \end{aligned}\right.$$

C'est de ces deux équations que, dans tous les cas, nous tirerons ϖ_3 et ϖ_4.

On peut écrire

$$(3)_a\quad \left\{\begin{aligned} \varpi_3 &= \varpi_1 \frac{\Delta_{41}}{\Delta_{34}}, \\ \varpi_4 &= \varpi_1 \frac{\Delta_{13}}{\Delta_{34}}, \end{aligned}\right.$$

en représentant par $\Delta_{\alpha\beta}$ le déterminant

$$(4)\quad \Delta_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} \lambda_\alpha - \rho_\alpha \sin i \cos i & \lambda_\beta - \rho_\beta \sin i \cos i, \\ \mu_\alpha \cot i - \nu_\alpha & \mu_\beta \cot i - \nu_\beta. \end{vmatrix}$$

A la vibration ϖ_1 est associée une vibration ϖ_2 qui donnerait de même deux réfléchies ϖ'_3 et ϖ'_4,

$$(3)_b\quad \left\{\begin{aligned} \varpi'_3 &= \varpi_2 \frac{\Delta_{42}}{\Delta_{34}}, \\ \varpi'_4 &= \varpi_2 \frac{\Delta_{23}}{\Delta_{34}}. \end{aligned}\right.$$

§ 3. — Quelques propositions sur la réflexion cristalline interne. — Réflexion totale.

Dans le Mémoire déjà cité, M. Potier a généralisé un théorème de Mac Cullagh en montrant qu'on a entre deux quelconques des quatre ondes auxquelles peuvent donner naissance dans le cristal deux ondes extérieures tombant sous la même incidence, de part et d'autre de la normale, la relation suivante :

$$(5)\quad \lambda\rho' + \lambda'\rho + \mu\nu' + \mu'\nu = 0,$$

λ, ρ, μ, ν désignant les coefficients relatifs à l'une des ondes, et $\lambda', \rho', \mu', \nu'$ les coefficients relatifs à l'autre.

De cette équation nous allons déduire, entre autres résultats, une relation entre les systèmes de deux vibrations réfléchies provenant de chacune des deux vibrations incidentes conjuguées.

S'il y a réflexion partielle, l'angle d'émergence i est réel, ainsi que toutes ses lignes trigonométriques. Les équations (3) ou (4) montrent immédiatement que les expressions de ϖ_2 et ϖ_4 seront réelles. Le changement de phase est donc 0° ou 180° au moment de la réflexion, par suite aussi la différence de phase entre les deux vibrations réfléchies.

S'il y a réflexion totale, l'angle i est imaginaire. Si l'on a donné à ϖ_1 la forme ordinaire d'une exponentielle imaginaire, ϖ_2 et ϖ_4 auront des arguments différents, et la différence des arguments représentera une différence de phase.

La réflexion totale se produit quand l'indice du milieu isotrope extérieur est tel que l'on ait pour $\sin i$ une valeur $k > 1$.

On a

$$\cos i = i\sqrt{k^2 - 1},$$
$$\cot i = \frac{i\sqrt{k^2 - 1}}{k}.$$

$\Delta_{\alpha\beta}$, au facteur près $\tang i$ [1], devient

$$\Delta_{\alpha\beta} = \begin{vmatrix} \lambda_\alpha - ik\sqrt{k^2 - 1}\,\rho_\alpha & \lambda_\beta - ik\sqrt{k^2 - 1}\,\rho_\beta \\ \mu_\alpha + \dfrac{ik}{\sqrt{k^2 - 1}}\nu_\alpha & \mu_\beta + \dfrac{ik}{\sqrt{k^2 - 1}}\nu_\beta \end{vmatrix} = D_{\alpha\beta}\, e^{i\chi_{\alpha\beta}},$$

$D_{\alpha\beta}$ étant le module et $\chi_{\alpha\beta}$ l'argument de cette quantité complexe.

---

[1] Je maintiens la lettre i pour représenter $\sqrt{-1}$, quoique i désigne déjà l'incidence. Il n'y a aucune confusion possible.

Les équations $(3)_a$ deviennent

$$\varpi_3 = \varpi_1 \frac{D_{41}}{D_{34}} e^{i(\chi_{41}-\chi_{34})},$$

$$\varpi_4 = \varpi_1 \frac{D_{13}}{D_{34}} e^{i(\chi_{13}-\chi_{34})},$$

et la différence de phase entre les deux vibrations est

$$\chi_{41} - \chi_{1}.$$

Entre les vibrations ϖ'_3 et ϖ'_4 provenant de la vibration incidente conjuguée ϖ_2 existera de même la différence de phase

$$\chi_{42} - \chi_{32}.$$

Je dis que ces deux différences de phase sont égales entre elles à un multiple près de π, qu'il y a le même retard relatif entre les deux vibrations réfléchies, qu'elles proviennent de l'une ou de l'autre des deux vibrations incidentes qui peuvent leur donner naissance.

Il faut prouver que

$$\chi_{31} - \chi_{41} = \chi_{32} - \chi_{42}.$$

On a

$$\operatorname{tang}\chi_{31} = \frac{\dfrac{k}{\sqrt{k^2-1}}(\lambda_1\nu_3 - \lambda_3\nu_1) - k\sqrt{k^2-1}\,(\rho_1\mu_3 - \rho_3\mu_1)}{\lambda_1\mu_3 - \lambda_3\mu_1 + k^2(\rho_1\nu_3 - \rho_3\nu_1)}$$

(l'expression est symétrique par rapport à 1 et 3) et des expressions identiques pour les autres arguments

$$\operatorname{tang}(\chi_{31} - \chi_{41}) = \frac{\operatorname{tang}\chi_{31} - \operatorname{tang}\chi_{41}}{1 + \operatorname{tang}\chi_{31}\operatorname{tang}\chi_{41}}$$

$$= \frac{\left\{\begin{array}{l}\left[\dfrac{k}{\sqrt{k^2-1}}(\lambda_1\nu_3 - \lambda_3\nu_1) - k\sqrt{k^2-1}\,(\rho_1\mu_3 - \rho_3\mu_1)\right]\left[\lambda_1\mu_4 - \lambda_4\mu_1 + k^2(\rho_1\nu_4 - \rho_4\nu_1)\right] \\ \quad - \left[\dfrac{k}{\sqrt{k^2-1}}(\lambda_1\nu_4 - \lambda_4\nu_1) - \ldots\right]\left[\lambda_1\mu_3 - \lambda_3\mu_1 + \ldots\right]\end{array}\right\}}{\left\{\begin{array}{l}[\lambda_1\mu_3 - \lambda_3\mu_1 + k^2(\rho_1\nu_3 - \rho_3\nu_1)][\lambda_1\mu_4 - \lambda_4\mu_1 + k^2(\rho_1\nu_4 - \rho_4\nu_1)] \\ \quad + \left[\dfrac{k}{\sqrt{k^2-1}}(\lambda_1\nu_3 - \lambda_3\nu_1) - \ldots\right]\left[\dfrac{k}{\sqrt{k^2-1}}(\lambda_1\nu_4 - \lambda_4\nu_1) - \ldots\right]\end{array}\right\}}.$$

On est ramené à démontrer que cette expression est identique à celle qu'on obtient en remplaçant l'indice 1 par l'indice 2. On aura alors en effet

$$\chi_{31} - \chi_{41} = \chi_{32} - \chi_{42} + m\pi,$$

m étant entier, ce qui suffit pour qu'il y ait égalité des phases, à 180° près.

Faisons cette démonstration. Comparons le produit des extrêmes et celui des moyens.

Je désignerai, pour abréger, les déterminants tels que $(\lambda_1 \nu_3 - \lambda_3 \nu_1)$ par le symbole $\begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \nu_3 \end{vmatrix}$.

Je vais démontrer l'égalité des deux produits terme à terme, en groupant les termes convenablement.

Prenons le coefficient de $\dfrac{k}{\sqrt{k^2-1}}$ au numérateur de $\operatorname{tang}(\chi_{31} - \chi_{41})$, et le terme où n'entre pas k au dénominateur de $\operatorname{tang}(\chi_{32} - \chi_{42})$, le produit est

$$\frac{k}{\sqrt{k^2-1}} \left\{ \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \nu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \nu_4 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix} \right\} \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix}.$$

Je dis que ce terme est égal à celui qu'on obtient en permutant 1 et 2, par suite au terme correspondant pris dans le produit du numérateur de la fraction 2 par le dénominateur de la fraction 1 :

$$\frac{k}{\sqrt{k^2-1}} \left\{ \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \nu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \nu_4 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix} \right\} \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix}.$$

En effet, on a

$$\begin{aligned} & \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \nu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix} \\ = - & \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \nu_4 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix}, \end{aligned}$$

car, en supprimant le facteur commun

$$\begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix},$$

il suffit de montrer que

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \nu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \nu_4 \end{vmatrix} = 0.$$

Or ceci est une conséquence de la relation de Mac Cullagh.

On a

$$\begin{array}{r|l|} -\lambda_4 & \lambda_2\rho_1 + \rho_2\lambda_1 + \mu_2\nu_1 + \nu_2\mu_1 = 0, \\ +\lambda_2 & \underline{\lambda_4\rho_1 + \rho_4\lambda_1 + \mu_4\nu_1 + \nu_4\mu_1 = 0.} \end{array}$$

$$\begin{array}{r|l|} -\lambda_3 & \\ & (7) \left\{ \begin{array}{l} \lambda_1 \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \rho_4 \end{vmatrix} + \nu_1 \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix} + \mu_1 \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \nu_4 \end{vmatrix} = 0, \\ \text{on aurait de même} \\ \lambda_3 \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \rho_4 \end{vmatrix} + \nu_3 \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix} + \mu_3 \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \nu_4 \end{vmatrix} = 0, \end{array} \right. \\ +\lambda_1 & \end{array}$$

et en éliminant $\begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \rho_4 \end{vmatrix}$ entre ces deux nouvelles équations,

$$(8) \qquad \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \nu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \nu_4 \end{vmatrix} = 0.$$

C. Q. F. D.

On voit comment est formée cette quantité.

Un produit de deux déterminants satisfaisant aux conditions suivantes :

1. Les deux lettres d'un des déterminants portent deux des indices 1, 2, 3, 4, celles de l'autre, les *deux autres indices*.

2. Il n'y a que trois des quatre lettres λ, μ, ν, ρ. Dans la relation de Mac Cullagh, on peut dire que λ et ρ sont

conjuguées et de même μ et ν. *C'est la lettre conjuguée de celle qui manque, qui figure dans les deux déterminants,* associée à chacune des deux autres conjuguées entre elles.

La symétrie de la relation de Mac Cullagh montre que la démonstration relative au produit $\begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \nu_4 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix}$ s'appliquera à tout produit formé d'après les conventions précédentes, c'est-à-dire que ce produit a la propriété *qu'en permutant entre eux les indices de la lettre double, et entre eux aussi les indices des deux autres lettres conjuguées entre elles, on change simplement le signe du produit.*

Or il est aisé de voir qu'à tout terme ainsi formé, figurant dans le produit du numérateur de 1 par le dénominateur de 2, correspond dans l'autre produit un terme analogue où les indices 1 et 2 sont permutés seulement en même temps que 3 et 4 et *dont le signe est changé*. L'égalité des deux produits en résulte.

En fait, ce que nous avons à comparer, ce ne sont pas des produits de deux déterminants, mais des produits de quatre, tels que

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \nu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix}$$

et

$$-\begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \nu_4 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix},$$

mais deux des déterminants sont facteurs communs et disparaissent, ce qui ramène à la comparaison d'un produit de deux.

Il n'en sera pas ainsi pour tous les termes qui figurent dans le produit total à étudier.

Soit, par exemple, le terme obtenu en prenant au numérateur le coefficient de $\frac{k}{\sqrt{k^2-1}}$ et au dénominateur celui

de $-k^2$,

$$\left\{ \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \nu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \nu_4 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix} \right\} \times \left\{ \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \nu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \rho_2 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \nu_4 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \rho_2 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix} \right\},$$

et dans l'autre fraction

$$\left\{ \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \nu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix} - \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \nu_4 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix} \right\} \times \left\{ \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \nu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \rho_1 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \nu_4 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \rho_1 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix} \right\}.$$

Ce cas se ramène au précédent par la remarque que

$$(9) \qquad \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \nu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \rho_2 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix} = \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \nu_4 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \rho_1 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix}.$$

L'égalité des termes deux à deux en résulte, car il restera à montrer que

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \nu_3 \end{vmatrix} + \begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix} \begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \nu_4 \end{vmatrix} = 0,$$

ce qu'on a vu.

Démontrons l'égalité (9).

Je dis que

$$\frac{\begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \nu_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \nu_4 \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} \rho_1 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \rho_2 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix}}.$$

En effet, les égalités (7), où l'on considère les déterminants comme des inconnues, donnent

$$\frac{\begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \nu_4 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \nu_3 \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \mu_1 & \\ & \lambda_3 \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \rho_4 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \nu_1 & \\ & \mu_3 \end{vmatrix}}.$$

On peut écrire des équations déduites de (7) en permutant λ et ρ d'une part, μ et ν de l'autre. Le troisième rapport

ne change pas alors de valeur, car ses deux termes changent de signe, et l'on a

$$\frac{\begin{vmatrix} \rho_2 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \rho_1 & \\ & \nu_2 \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} \lambda_2 & \\ & \rho_4 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \nu_1 & \\ & \mu_2 \end{vmatrix}}.$$

Ces deux premiers rapports sont donc égaux, ce qui prouve la proportionnalité qu'on voulait démontrer.

On vérifiera sans peine que tous les termes sont formés ainsi :

Quatre déterminants, se partageant en deux groupes :

Tout déterminant contient deux lettres différentes qui ne sont jamais deux lettres conjuguées et deux indices qui ne sont jamais deux indices conjugués (ces indices conjugués étant d'une part 1 et 2, d'autre part 3 et 4). Il y a toujours deux des quatre déterminants qui se déduisent l'un de l'autre par permutation seulement des indices conjugués, ou par permutation à la fois des indices conjugués et des lettres conjuguées. La permutation des indices conjugués ne changera pas ce produit.

Les deux autres déterminants du produit des quatre satisfont aux conditions indiquées plus haut ; par suite, la permutation des indices conjugués change le signe.

En définitive, la permutation des indices conjugués change le signe de tous les produits de quatre facteurs qui se présentent dans le produit total. Et comme ce produit se retrouve avec permutation des indices conjugués et changement du signe dans l'autre produit total à considérer, l'égalité des deux produits en résulte.

Il faut remarquer que la démonstration repose essentiellement sur le fait que $\cot i$ et $\sin i \cos i$ sont des quantités *purement imaginaires* et non des quantités complexes, et cela parce que $\sin i$ continue d'être réel quand il y a réflexion totale sur un milieu transparent : seulement $\sin i$ est > 1.

S'il y avait réflexion métallique, $\sin i$ et $\cos i$ deviendraient des quantités complexes, ce qui introduirait aux numérateur et déterminateur des tangentes des phases, non seulement des déterminants tels que les précédents, mais encore des déterminants comprenant deux lettres conjuguées, et la démonstration ne s'appliquerait plus.

On remarquera qu'il était indispensable de démontrer l'identité séparée des coefficients des termes en $\frac{k}{\sqrt{k^2-1}}$, en $k\sqrt{k^2-1}$, etc.; car on peut toujours changer arbitrairement l'indice du milieu extérieur, ce qui change k, sans changer les λ, μ, ν, ρ. Si la proposition est vraie, elle doit donc se traduire par une identité quel que soit k.

Dans les cas particuliers où l'on donnera le résultat du calcul complet, il sera aisé de voir que le théorème précédent apparaît d'une façon plus claire. Il était indispensable de le démontrer sans rien particulariser, car il s'applique aussi bien aux biaxes qu'aux uniaxes. Il exprime une propriété essentielle de la réflexion totale.

Enfin, il convient d'observer que la considération de la relation de Mac Cullagh, généralisée par M. Potier, conduit à des relations se présentant sous des formes très variées, et qu'on obtient en éliminant quelques-unes des quantités qui y figurent.

J'ai donné quelques résultats relatifs aux déterminants du second ordre qui se présentaient ici. J'indique que pour les déterminants du troisième ordre, on a, entre autres relations:

$$\begin{vmatrix} \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 \\ \mu_1 & \mu_2 & \mu_3 \\ \nu_1 & \nu_2 & \nu_3 \end{vmatrix} \mu_4 = - \begin{vmatrix} \lambda_1 & \lambda_2 & \lambda_3 \\ \mu_1 & \mu_2 & \mu_3 \\ \rho_1 & \rho_2 & \rho_3 \end{vmatrix} \lambda_4.$$

Cette relation et celles qu'on en déduit par permutations se rencontrent dans la vérification du principe du retour des rayons pour le cas d'une lame parallèle traversée par un faisceau lumineux qui s'y réfléchit intérieurement.

§ 4. — Incidence de polarisation.

Mac Cullagh [1] a étendu à la réflexion cristalline la loi de Brewster, en montrant qu'il y a polarisation complète par réflexion sur un cristal lorsque le rayon réfléchi est perpendiculaire à l'intersection des plans polaires des deux rayons réfractés.

Pour passer au cas de la réflexion intérieure, il faudra considérer ensemble le système des deux rayons incidents intérieurs, car un seul rayon dans un milieu anisotrope est toujours polarisé, qu'il provienne ou non de lumière naturelle. Les deux rayons incidents à associer devront être *conjugués* relativement à la surface réfléchissante et, par suite, provenir d'un rayon lumineux qui a pénétré dans le cristal par une face parallèle à cette surface réfléchissante.

Le problème est ainsi précisé : de la lumière naturelle tombe sur un cristal à faces parallèles; à l'intérieur du cristal, on a deux rayons entre lesquels existe, en un point déterminé de la surface réfléchissante, une différence de phase variable d'une façon rapide et irrégulière.

Chacun de ces rayons donne lieu à deux rayons réfléchis; et l'on a en général, à la sortie, de la lumière partiellement polarisée. Que faut-il pour qu'elle soit polarisée complètement?

Nous allons voir qu'il faut que l'angle d'émergence soit précisément égal à l'incidence de polarisation totale sur la surface réfléchissante dans le plan d'incidence considéré.

L'expression analytique de la condition de polarisation complète, dans la réflexion externe, est très simple quand on introduit les λ, μ, ν, ρ.

On prend les composantes uniradiales de la transversale

[1] Mac Cullagh, *Trans. of the R. Inst. Acad.*, t. XVIII, p. 55. (*Voir* Mascart, *Optique*, t. II, p. 601.)

incidente, et l'on écrit que les transversales réfléchies qui en résultent sont parallèles, c'est-à-dire polarisées dans le même azimut. Si φ_1 et φ_2 sont les azimuts de polarisation de ces deux composantes de la vibration réfléchie, on a (¹)

$$\operatorname{tang}\varphi_1 = \left[-\cos(i+j_1) + \frac{f_1}{\sin(i-j_1)}\right]\operatorname{tang}\varepsilon_1,$$

où

$$f_1 = -\frac{\sin^2 j_1 \operatorname{tang}\delta_1}{\sin\varepsilon_1}.$$

De même

$$\operatorname{tang}\varphi_2 = \left[-\cos(i+j_2) + \frac{f_2}{\sin(i-j_2)}\right]\operatorname{tang}\varepsilon_2.$$

Transformées en λ, μ, ν, ρ, ces égalités deviennent

$$(10)\quad \left\{\begin{aligned} \operatorname{tang}\varphi_1 &= \frac{\lambda_1 - \rho_1 \sin i \cos i}{\sin i\,(\mu_1 \cot i - \nu_1)},\\ \operatorname{tang}\varphi_2 &= \frac{\lambda_2 - \rho_2 \sin i \cos i}{\sin i\,(\mu_2 \cot i - \nu_2)},\end{aligned}\right.$$

et la condition de polarisation complète

$$\operatorname{tang}\varphi_1 = \operatorname{tang}\varphi_2$$

s'obtient en annulant le déterminant Δ_{12}

$$(11)\qquad \Delta_{12} = 0.$$

Si l'on permute le rayon incident et le rayon réfléchi, il y a encore polarisation complète. Cette conséquence du principe du retour inverse, dont on peut rendre compte par des considérations géométriques très simples, s'aperçoit très aisément.

(¹) MASCART, *Optique*, t. II, p. 585, formules (10). Je désigne par des indices, au lieu de lettres différentes, les quantités relatives aux deux systèmes uniradiaux qui comprennent respectivement le rayon (λ_1, μ_1, ν_1, ρ_1), et le rayon (λ_2, μ_2, ν_2, ρ_2) et j'introduis, pour l'uniformité, les notations de M. Potier. φ_2 est désigné par χ_1, dans l'Ouvrage de M. Mascart, p. 589.

En effet, prendre le rayon réfléchi pour rayon incident, c'est changer le signe de i et en même temps substituer le système des rayons (3, 4) dans l'intérieur du cristal au système (1, 2). La condition s'écrit donc

$$(12) \qquad \begin{vmatrix} \lambda_3 + \rho_3 \sin i \cos i & \lambda_4 + \rho_4 \sin i \cos i \\ \mu_3 \cot i + \nu_3 & \mu_4 \cot i + \nu_4 \end{vmatrix} = 0.$$

Or, cette condition est identique à la condition (11), car les relations (8) et (9) montrent que l'on a

$$\frac{\begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \mu_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \lambda_3 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix}} = \frac{\begin{vmatrix} \rho_1 & \\ & \nu_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \rho_3 & \\ & \nu_4 \end{vmatrix}} = -\frac{\begin{vmatrix} \lambda_1 & \\ & \nu_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \lambda_3 & \\ & \nu_4 \end{vmatrix}} = -\frac{\begin{vmatrix} \rho_1 & \\ & \mu_2 \end{vmatrix}}{\begin{vmatrix} \rho_3 & \\ & \mu_4 \end{vmatrix}}.$$

Passons à la réflexion intérieure. La condition de polarisation complète sera

$$(13) \qquad \frac{\varpi_3}{\varpi_4} = \frac{\varpi'_3}{\varpi'_4},$$

c'est-à-dire *similitude* des systèmes réfléchis provenant des deux rayons incidents. Le système résultant sera alors *semblable* aux deux systèmes composants, quelle que soit entre eux la différence de phase irrégulièrement variable qu'introduit la présence de lumière naturelle; et le rapport des amplitudes des vibrations propagées par les deux rayons réfléchis intérieurs sera constant. Dans ce cas, et dans ce cas seulement, un analyseur placé à la sortie pourra donner l'extinction pour une radiation déterminée.

L'équation (13) devient, en la comparant à $(3)_a$ et $(3)_b$,

$$\frac{\Delta_{14}}{\Delta_{13}} = \frac{\Delta_{24}}{\Delta_{23}}$$

ou

$$\Delta_{14}\Delta_{23} - \Delta_{13}\Delta_{24} = 0.$$

Mais on a identiquement

$$\Delta_{14}\Delta_{23} - \Delta_{13}\Delta_{24} = -\Delta_{12}\Delta_{34}.$$

Δ_{34} ne peut être nul, sans quoi les rapports $\frac{\varpi_3}{\varpi_1}$ pourraient devenir infinis, ce qui est absurde. Reste donc la condition

$$\Delta_{12} = 0,$$

identique à la condition (11).

§ 5. — Calcul de la différence de phase produite par la réflexion totale dans le cas d'une lame uniaxe parallèle a l'axe optique.

Je ne donnerai pas tout au long les calculs fastidieux que j'ai dû faire : ils ne présentent pas d'intérêt. J'indiquerai seulement la marche à suivre.

Prenons trois axes rectangulaires, groupés comme d'ordinaire :

Ox, normale à la lame ;

zOx, plan d'incidence ;

xOy, plan de la lame ;

Ox est la demi-normale du côté d'où vient la lumière ;

Oz est la trace du plan de la normale et du rayon incident prise dans une direction choisie une fois pour toutes :

Oy s'en déduit sans ambiguïté.

Soit dès lors θ l'angle de l'axe optique OA avec Oz. On prend le demi-axe OA situé dans le demi-plan zyz'. θ, compté à partir de Oz, pourra varier de 0° à 180°.

L'angle d'incidence j sera compté à partir de Ox et pourra varier de $+90°$ à $-90°$. Il sera positif si la normale d'onde, arrêtée au point d'incidence, tombe entre Ox et Oz. Il sera négatif dans le cas contraire. Ici on a dirigé Oz de façon que les j fussent positifs pour les rayons incidents ; ils sont négatifs par suite pour les rayons réfléchis. On a

$$j_1 = -j_3 = \sigma.$$

La façon dont on a écrit les équations de continuité impose dès lors des conventions de signe déterminées pour les angles ε des plans de polarisation avec zOx et pour l'angle de conjugaison δ, dans le cas des rayons extraordinaires.

ε sera le dièdre du demi-plan de polarisation situé par rapport à zOx du même côté que Oy, et du demi-plan que la trace de celui-ci détermine sur zOx et qui contient Oz. ε variera ainsi de 0° à 180°.

δ est l'angle de la demi-normale d'onde du côté des x positifs par rapport à yOz, et du demi-rayon situé au-dessus de xOz (c'est le rayon réel ou son prolongement). δ sera ainsi voisin de 0° ou 180°, $\operatorname{tang}\delta$ pourra être positif ou négatif.

Prenons les deux rayons ordinaires.

L'incidence j_1 du rayon ordinaire est égale à σ qui est donné. δ_1 est nul, ε_1 est donné par

$$\cot\varepsilon_1 = \cos\sigma\cot\theta.$$

L'angle avec la normale du réfléchi ordinaire est

$$j_3 = -j_1 = -\sigma, \qquad \delta_3 = 0,$$
$$\cot\varepsilon_3 = \cos j_3 \cot\theta = \cos\sigma\cot\theta.$$

$\varepsilon_3 = \varepsilon_1$ *en grandeur et en signe* (ce qui ne veut pas dire, bien entendu, que les plans de polarisation coïncident).

Pour les rayons extraordinaires, le calcul est moins simple. j_2 est donné par

$$\operatorname{tang} j_2 = \frac{a}{\sqrt{b^2\cos^2\sigma + (b^2 - a^2)\sin^2\theta\sin^2\sigma}},$$

où b est la vitesse ordinaire et a la vitesse extraordinaire, $b = \frac{1}{n_0}$, $a = \frac{1}{n_e}$. Nous devons prendre le signe $+$ devant le radical, d'après les conventions faites.

On aurait, pour le réfléchi extraordinaire,

$$\tang j_4 = -\tang j_2$$

et comme j_2 et j_4 sont des angles ne variant qu'entre -90° et $+90^\circ$, on a

$$\cos j_4 = \cos j_2$$

et

$$\sin j_4 = -\sin j_2 ;$$

on trouve pour δ_2

$$\tang \delta_2 = \pm \frac{(b^2 - a^2)\cos\theta \sin\theta \sin\sigma \sqrt{1 + \cos^2\sigma \cot^2\theta}}{ab}.$$

Il faudra prendre le signe $+$ pour $\tang \delta_2$, le signe $-$ pour $\tang \delta_4$. Donc, d'après les conventions,

$$\delta_4 = 180^\circ - \delta_2.$$

Pour ε_2 on arrive à l'équation

$$\cos \varepsilon_2 = -\frac{\sqrt{[a^2 + (b^2 - a^2)\sin^2\theta]\sin^2\sigma + b^2\cos^2\sigma}}{b\sqrt{1 + \cos^2\sigma \cot^2\theta}}.$$

Il faut bien le signe $-$. On n'a qu'à observer que si la biréfringence était nulle on aurait

$$\cos \varepsilon_2 = -\sin \varepsilon_1,$$

et $\sin \varepsilon_1$ est positif, puisque les ε varient de 0° à 180°. $\cos \varepsilon_4$ est négatif de la même façon, et égal à $\cos \varepsilon_2$.

Posons

$$\frac{\sqrt{[a^2 + (b^2 - a^2)\sin^2\theta]\sin^2\sigma + b^2\cos^2\sigma}}{b} = \mathrm{F},$$

$$\frac{\sqrt{b^2\cos^2\sigma + (b^2 - a^2)\sin^2\theta \sin^2\sigma}}{a\cos\sigma} = \mathrm{G},$$

$$\mathrm{FG} = \mathrm{F}'$$

On trouve pour les λ, μ, ν, ρ les valeurs suivantes :

$$(14)_a \quad \left\{\begin{aligned}
\lambda_1 = \quad \lambda_3 &= \frac{\cos\sigma}{\sqrt{1+\cos^2\sigma\cot^2\theta}},\\
\mu_1 = \quad \mu_3 &= \frac{\cos\sigma\cot\theta}{\sqrt{1+\cos^2\sigma\cot^2\theta}},\\
\nu_1 = -\nu_3 &= \frac{\cos^2\sigma\cot\theta}{\sin\sigma\sqrt{1+\cos^2\sigma\cot^2\theta}},\\
\rho_1 = -\rho_3 &= \frac{1}{\sin\sigma\sqrt{1+\cos^2\sigma\cot^2\theta}},
\end{aligned}\right.$$

$$(14)_b \quad \left\{\begin{aligned}
\lambda_2 = \quad \lambda_4 &= \frac{\cos^2\sigma\cot\theta}{\sqrt{1+\cos^2\sigma\cot^2\theta}}\,F,\\
\mu_2 = \quad \mu_4 &= -\frac{1}{\sqrt{1+\cos^2\sigma\cot^2\theta}}\,F,\\
\nu_2 = -\nu_4 &= -\frac{1}{\sqrt{1+\cos^2\sigma\cot^2\theta}}\,F'\cot\sigma,\\
\rho_2 = -\rho_4 &= \frac{\cot\theta}{\sqrt{1+\cos^2\sigma\cot^2\theta}}\,F'\cot\sigma.
\end{aligned}\right.$$

En remplaçant dans l'expression de tang χ_{41}, il vient

$$(15) \quad \operatorname{tang}\chi_{41} = -\frac{\left\{\begin{aligned}&\frac{k\sqrt{k^2-1}}{\sin^2\sigma}(-F+F'\cos^2\sigma\cot^2\theta)\\ &\quad+\frac{k}{\sqrt{k^2-1}}\cot^2\sigma(F'-F\cos^2\sigma\cot^2\theta)\end{aligned}\right\}}{(1+\cos^2\sigma\cot^2\theta)\cot\sigma\left(-F+k^2\dfrac{F'}{\sin^2\sigma}\right)}.$$

Si la biréfringence est négligeable, on a $F = F' = 1$, et il vient

$$\begin{aligned}
\operatorname{tang}\chi_{41} &= \frac{k}{\sqrt{k^2-1}}\operatorname{tang}\sigma\frac{1-\cos^2\sigma\cot^2\theta}{1+\cos^2\sigma\cot^2\theta},\\
(16) \qquad &= \frac{k}{\sqrt{k^2-1}}\operatorname{tang}\sigma\cos2\varepsilon_1.
\end{aligned}$$

C'est l'expression à laquelle on est conduit dans le cas de la réflexion entre milieux isotropes, quand on cherche

la différence de phase entre deux vibrations polarisées à angle droit, provenant d'une vibration incidente polarisée rectilignement dans un azimut convenable.

On connaît l'expression de la différence de phase entre les deux vibrations polarisées dans le plan d'incidence et dans le plan perpendiculaire; elle est donnée par

$$\operatorname{tang}\frac{\delta}{2} = -\frac{\sqrt{k^2-1}}{k}\cot\sigma$$

ou

$$\cot\frac{\delta}{2} = -\frac{k}{\sqrt{k^2-1}}\operatorname{tang}\sigma.$$

Il est aisé de passer de cette différence de phase à la différence de phase entre des composantes rectangulaires, faisant avec celles-ci un angle ϑ, de la même vibration elliptique ([1]).

On avait a et b présentant une différence de marche δ, et tels que

$$\frac{b}{a} = \operatorname{tang} i.$$

Au système

$$a \sin \omega t,$$
$$b \sin (\omega t - \delta)$$

on substitue

$$A \sin (\omega t + \alpha),$$
$$B \sin (\omega t - \beta).$$

On a

$$AB \sin (\alpha - \beta) = ab \sin\delta,$$
$$AB \cos (\alpha - \beta) = ab (\cos 2\vartheta \cos\delta - \cot 2i \sin 2\vartheta).$$

Il y a une relation entre i et ϑ. *On analyse dans un azimut* $\vartheta = -i$; on cherche les composantes A et B dans les azimuts $-i$ et $90° - i$.

([1]) MASCART, *Optique*, t. I, p. 216.

Remplaçant $\cot 2i$ par $-\cot 2\vartheta$, il vient

$$\cot(\alpha-\beta)\cos 2\vartheta\,\frac{1+\cos\delta}{\sin\delta}=\cos 2\vartheta\cot\frac{\delta}{2},$$

$$\cot(\alpha-\beta)=-\frac{k}{\sqrt{k^2-1}}\operatorname{tang}\sigma\cos 2\vartheta=\frac{k}{\sqrt{k^2-1}}\operatorname{tang}\sigma\cos 2i.$$

Cette expression est la même que celle de $\operatorname{tang}\psi_{41}$, il y a une cotangente au lieu d'une tangente; ce qui correspond à $\alpha-\beta$, c'est en effet $\psi_{34}=\psi_{31}-\psi_{41}$; et ici $\psi_{31}=90°$;

$$\operatorname{tang}\psi_{34}=\cot\psi_{41}.$$

Pourquoi a-t-on dû faire $\vartheta=-i$?

Cela résulte de la façon dont les axes sont dirigés dans les vibrations incidente et réfléchie.

Dans la réflexion à peu près normale, par raison de continuité, les plans de polarisation des vibrations incidente et réfléchie (plans qui coïncident pour la réflexion normale) sont dans le même quadrant *pour un observateur regardant la surface*, placé par conséquent en sens inverse par rapport aux deux rayons si l'on fait intervenir le sens de propagation de la lumière.

Si l'incidence augmente, on arrive à l'angle de polarisation, pour lequel la vibration polarisée perpendiculairement au plan d'incidence disparaît; et si l'on dépasse cette incidence, cette vibration *ne change pas de signe par la réflexion*, tandis que l'autre *change de signe*. On a deux signes contraires pour les azimuts de polarisation si l'on regarde vers la surface; même signe si l'on se place vis-à-vis de chaque rayon de manière à regarder venir la lumière.

Ici l'on a dépassé l'incidence brewstérienne, puisqu'on est au delà de l'angle limite. Pour l'angle limite même, on a une vibration incidente rectiligne dont les composantes suivant Ox et Oy sont a et b; on a une vibration réfléchie rectiligne ayant pour composantes $-a$ et $+b$ (il y a déjà

réflexion totale). Le nouvel azimut de polarisation sera ϑ, donné par

$$\operatorname{tang}\vartheta = -\frac{b}{a} = -\operatorname{tang} i,$$

et c'est précisément dans cet azimut que nous voulons analyser quand, l'incidence ayant encore augmenté, nous arrivons à une vibration elliptique.

Sur la formule

$$\cot(\alpha - \beta) = \frac{\cos 2\vartheta \cos\delta - \cot 2i \sin 2\vartheta}{\sin\delta},$$

qui est l'expression générale de la différence de phase entre les deux composantes rectangulaires analysées dans les azimuts ϑ et $\vartheta + 90°$, provenant d'une vibration incidente rectiligne polarisée dans l'azimut i, on reconnaît la propriété qui correspond dans les milieux isotropes à l'égalité des différences de phases pour les deux azimuts uniradiaux dans le cas des milieux cristallins. En effet, l'azimut du plan de polarisation de la vibration incidente i n'entre sous le signe *cot* qu'affecté d'un facteur 2 : c'est dire qu'on peut, sans rien changer, écrire $i + 90$ au lieu de i.

Cela est vrai *quel que soit* i, et cela était nécessaire. Cela est vrai en particulier pour $i = -\vartheta$; la réflexion sur le milieu isotrope peut alors être regardée comme la limite de la réflexion sur une lame uniaxe parallèle à l'axe. Mais, comme le théorème est vrai pour les milieux cristallins quelle que soit la taille de la lame, il faut que, pour les milieux isotropes, il soit encore vrai quel que soit le premier azimut de polarisation donné.

§ 6. — Réflexion uniradiale.

Reprenons maintenant l'examen des deux cas signalés plus haut, où l'un des rayons réfléchis disparaît.

Quand la surface réfléchissante est un plan de symétrie du cristal et que les plans de polarisation des deux rayons du système incident sont le plan d'incidence et le plan perpendiculaire, les deux déterminants Δ_{13} et Δ_{42} ([1]), qui entrent au numérateur dans l'expression de ϖ_4 et ϖ'_3, s'annulent ou, du moins, sont de l'ordre de la biréfringence.

Nous affectons les indices 1 et 3 aux rayons ordinaires, 2 et 4 aux rayons extraordinaires. Si le rayon ordinaire est polarisé dans le plan d'incidence, $\varepsilon_1 = \varepsilon_3 = 0$, et comme $\delta_1 = \delta_3 = 0$, on a

$$\lambda_1 = \lambda_3 = \rho_1 = \rho_3 = 0,$$
$$\mu_2 = \mu_4 = \nu_2 = \nu_4 = 0.$$

Δ_{13} et Δ_{42} sont identiquement nuls.

Si c'est le rayon extraordinaire qui est polarisé dans le plan d'incidence, $\varepsilon_2 = \varepsilon_4 = 0$, on a

$$\rho_2 = \rho_4 = 0,$$
$$\mu_4 = \mu_3 = \nu_1 = \nu_3 = 0;$$

mais λ_2 et λ_4 ne s'annulent pas nécessairement : ils contiennent seulement en facteur la tangente de l'angle de conjugaison et, par suite, les déterminants ont une valeur qui est de l'ordre de la biréfringence.

Étudions le second cas : pour simplifier les calculs, je négligerai la biréfringence.

On a une lame uniaxe parallèle à l'axe ([2]). Comme

$$\left|\begin{array}{ll} \lambda_3 = \lambda_1, & \lambda_4 = \lambda_2, \\ \rho_3 = -\rho_1, & \rho_4 = -\rho_2, \\ \mu_3 = \mu_1, & \mu_4 = \mu_2, \\ \nu_3 = -\nu_1, & \nu_4 = -\nu_2; \end{array}\right.$$

([1]) *Voir* p. 121.

([2]) Dans une Communication à l'Institut (10 octobre 1892, *Comptes rendus*, t. CXV, p. 502), j'ai omis les mots « uniaxe parallèle à l'axe » au § 2, où j'énonce la proposition démontrée ici. Ces mots ont été rétablis sur le tirage à part.

les quatre déterminants qui entrent au numérateur dans les expressions des amplitudes réfléchies $(3)_a$ et $(3)_b$ peuvent s'écrire

$$\Delta_{41} = \begin{vmatrix} \lambda_2 + \rho_2 \sin i \cos i & \lambda_1 - \rho_1 \sin i \cos i \\ \mu_2 \cot i + \nu_2 & \mu_1 \cot i - \nu_1 \end{vmatrix},$$

$$\Delta_{13} = \begin{vmatrix} \lambda_1 - \rho_1 \sin i \cos i & \lambda_1 + \rho_1 \sin i \cos i \\ \mu_1 \cot i - \nu_1 & \mu_1 \cot i + \nu_1 \end{vmatrix},$$

$$\Delta_{42} = \begin{vmatrix} \lambda_2 + \rho_2 \sin i \cos i & \lambda_2 - \rho_2 \sin i \cos i \\ \mu_2 \cot i + \nu_2 & \mu_2 \cot i - \nu_2 \end{vmatrix},$$

$$\Delta_{23} = \begin{vmatrix} \lambda_2 - \rho_2 \sin i \cos i & \lambda_1 + \rho_1 \sin i \cos i \\ \mu_2 \cot i - \nu_2 & \mu_1 \cot i + \nu_1 \end{vmatrix}.$$

Remplaçons les lettres par leurs valeurs $(14)_a$ et $(14)_b$ en fonction de l'incidence ordinaire σ, et de θ, angle invariable de la section principale et du plan d'incidence. Faisons $F = F' = 1$.

En laissant de côté le facteur commun $\dfrac{1}{\sqrt{1 + \cos^2\sigma \cot^2\theta}}$, qui ne peut s'annuler (quand θ a une valeur quelconque différente de o), et en faisant abstraction des signes, on voit que les quatre déterminants se déduisent simplement du déterminant

$$D = \begin{vmatrix} \cos\sigma - \dfrac{\cos i \sin i}{\sin\sigma} & \cos\sigma + \dfrac{\cos i \sin i}{\sin\sigma} \\ \cot i - \cot\sigma & \cot i + \cot\sigma \end{vmatrix}.$$

Pour former Δ_{13} et Δ_{42}, on a multiplié par le facteur $\cos\sigma \cot\theta$ les deux éléments d'une même ligne; le résultat est indépendant de la ligne choisie

$$\Delta_{13} = \Delta_{42} = D \cos\sigma \cot\theta = D \cot\varepsilon.$$

Pour former Δ_{41} et Δ_{23}, on a multiplié par le facteur $\cos\sigma \cot\theta$ les deux éléments d'une diagonale et changé un signe dans l'autre diagonale : le résultat n'est plus indépendant de la diagonale choisie.

Or

$$D = \frac{2\sin(\tau + i)\sin(\tau - i)}{\sin i \sin \tau}[\cos(\tau + i) - \cos(\tau - i)].$$

Posons

$$D = J[\cos(\tau + i) - \cos(\tau - i)],$$

$$\Delta_{13} = \Delta_{12} = J \cot \varepsilon [\cos(\tau + i) - \cos(\tau - i)].$$

Pour Δ_{11} et Δ_{23}, on trouve, d'après la comparaison avec D,

$$\Delta_{11} = J[\cos(\tau + i) + \cot^2 \varepsilon \cos(\tau - i)]$$

et

$$\Delta_{23} = J[\cot^2 \varepsilon \cos(\tau + i) + \cos(\tau - i)],$$

i et τ sont liés par la relation

$$m \sin i = n \sin \tau,$$

et si c'est le cristal, par exemple, qui est le milieu le moins réfringent, il faut faire varier τ entre les deux limites ς et Σ définies par

$$\operatorname{tang} \varsigma = \frac{m}{n},$$

$$\sin \Sigma = \frac{m}{n};$$

Σ est l'angle limite et ς l'incidence de polarisation.

Le facteur J ne s'annule pas, comme il est aisé de s'en convaincre. Reste le facteur qui multiplie J.

$\cos(\tau + i)$ varie de 0 à $-\sin \Sigma$ quand τ varie de ς à Σ, et reste constamment négatif.

$\cos(\tau - i)$ varie de $\sin 2\varsigma$ à $+\sin \Sigma$ et reste constamment positif.

Leur différence ne peut s'annuler; *donc* Δ_{13} *et* Δ_{12} *ne s'annulent pas.*

Au contraire, des deux déterminants Δ_{11} et Δ_{23}, il arrive forcément qu'entre les deux limites considérées, l'un d'eux s'annule, l'autre gardant un signe constant.

Pour $\sigma = \varsigma$, ils ont tous deux une valeur positive.

Pour $\sigma = \Sigma$, l'un a pour valeur

$$(\cot^2\varepsilon - 1)\sin\Sigma,$$

et l'autre

$$(1 - \cot^2\varepsilon)\sin\Sigma.$$

Ces valeurs étant de signes contraires, à l'une des deux correspond une valeur négative, par suite une racine dans l'intervalle. On vérifierait que dans l'intervalle les deux dérivées gardent un signe constant, ce qui prouve que celle des deux fonctions qui a le même signe aux deux limites ne s'est pas annulée.

Les deux vibrations qui peuvent s'annuler, dont l'une s'annule, sont les vibrations réfléchies provenant d'incidentes de même espèce. Les vibrations réfléchies provenant d'incidentes d'espèce contraire ne s'annulent pas.

RÉPONSE A M. R. SAVÉLIEF;

PAR M. O. CHWOLSON.

Extrait (1).

M. Savélief a publié récemment dans les *Annales* un Mémoire (2) où il conteste les résultats que j'avais obtenus dans une étude récente sur l'actinométrie (3). Cette

(1) La rédaction des *Annales* n'a pas voulu refuser son hospitalité aux savants russes qui ont engagé cette discussion. Mais, tout en reconnaissant pleinement le mérite de leurs travaux, elle estime que les traditions des *Annales* ne permettent pas de laisser le débat se poursuivre plus longtemps.

(2) *Annales*, 6e série, t. XXVIII, p. 394; 1893.

(3) *Repert. für Meteorologie*, n° 1, t. XV. Saint-Pétersbourg; 1892.

étude n'ayant point paru aux *Annales*, j'en indiquerai sommairement les points essentiels.

Ayant été chargé par M. Wild, directeur de l'Observatoire physique central de Saint-Pétersbourg, d'examiner les différentes méthodes employées en actinométrie, je mis en œuvre la méthode de M. Violle, celle de M. Crova et celle de M. Angström. Elles me parurent toutes trois imparfaites; toutefois, je jugeai que la méthode d'Angström était celle qui se prêterait le plus facilement aux modifications nécessaires pour obtenir le degré de précision requis.

Les critiques de M. Savélief s'adressent surtout à la partie de mon Mémoire relative à l'actinomètre de M. Crova et à sa propre méthode d'expérimentation.

Trois motifs m'avaient empêché de recommander la méthode de M. Crova pour l'usage courant :

1° M. Crova laisse l'appareil à tour de rôle au soleil puis à l'ombre, chaque fois pendant deux minutes, et il ne prend en considération que les changements opérés pendant la deuxième minute, sans tenir aucun compte de ceux qui se sont produits pendant la première. Nous avons reconnu et établi que cette méthode, *un peu arbitraire* d'après l'avis de M. Violle, est inexacte et que l'erreur atteint environ 9 pour 100. Il suffit de changer la durée de l'observation, ou mieux encore la durée de l'intervalle entre deux observations, durées que M. Crova fixe sans raison aucune à une minute, pour constater nettement le fait.

2° La boule du thermomètre contient, outre de l'alcool, du mercure qui s'échappe en partie pendant l'expérience : le coefficient de dilatation et la chaleur spécifique du contenu de la boule changent donc; l'erreur provenant de ce changement atteint 6 pour 100.

3° L'enveloppe de la boule ne reste pas à température constante; cette circonstance doit entraîner d'importantes erreurs.

Une critique de mes conclusions devrait avant tout consister dans la réfutation de mes assertions sur ces trois points.

M. Savélief a préféré faire connaître les considérations qui l'ont conduit à une opinion différente de la mienne.

En comparant deux actinomètres Crova, M. Savélief a trouvé qu'à des déplacements identiques de l'index dans l'un des instruments correspondaient dans l'autre des déplacements sensiblement égaux, $18^{mm},7$, $18^{mm},4$ et $18^{mm},3$. Mais deux appareils semblables observés simultanément d'après la même méthode ne peuvent-ils pas donner des résultats proportionnels et cependant absolument faux? D'ailleurs, nous ne savons pas entre quelles limites on a opéré; et — c'est un point sur lequel nous appelons particulièrement l'attention — on ne peut juger de la comparabilité de deux actinomètres qu'en opérant avec des intensités de radiations aussi différentes que possible, au moins dans le rapport de 3 à 1. Nous ne saurions attacher plus d'importance à la comparaison de l'actinomètre Crova avec l'actinomètre Violle, la méthode d'observation employée étant inexacte.

M. Savélief a remplacé le thermomètre à alcool par un thermomètre à mercure, et n'a pas observé de changement appréciable; ce qui pouvait paraître évident.

Croyant me prendre en erreur : sur la cause du retard de l'actinomètre Crova; sur la non-influence de l'inégale dilatabilité de l'alcool; sur la manière dont j'ai calculé la chaleur spécifique de la boule thermométrique dans l'actinomètre Violle; sur mes formules, cependant confirmées par l'expérience, M. Savélief conclut que mes considérations ne peuvent conduire à des résultats précis.

Il ajoute que l'actinomètre Crova que j'avais entre les mains manquait de sensibilité. Or, en plein soleil, l'appareil original de l'auteur accusait un déplacement de l'index compris entre 21 et 23 divisions de l'échelle, celui de

M. Savélief donnait 25,7, et le mien 23,3. La sensibilité de mon actinomètre était donc tout à fait comparable à celle des autres instruments de même espèce. En tout cas, elle était suffisante pour justifier l'emploi des formules logarithmiques critiquées par M. Savélief.

Relativement à l'actinographe de M. Crova, je me suis borné à citer, en les atténuant, les critiques de M. Ferrell, ajoutant seulement que la variation du pouvoir émissif doit abaisser les indications de l'instrument pendant l'été, ce qui me paraît indiscutable. Les reproches de M. Savélief tombent donc ici tout à fait à faux.

Pour moi, je regrette de n'avoir trouvé dans son Mémoire, malgré les promesses du titre, aucune réponse sérieuse à cette question si importante : quel degré de précision peut-on atteindre dans les observations actinométriques?

ÉTUDE SUR LA RÉFLEXION CRISTALLINE INTERNE;

PAR M. B. BRUNHES.

MÉTHODE EXPÉRIMENTALE.

§ 1. — LE PRISME A LIQUIDE.

Je commence l'exposition de la méthode expérimentale, dont j'ai indiqué le principe dans l'Introduction, par la description de la pièce essentielle, le prisme à liquide.

Il s'agit d'avoir d'un côté de la lame cristalline un liquide ayant sensiblement le même indice que le cristal, et de l'autre côté soit de l'air, soit le liquide variable sur lequel se produira la réflexion. Et comme je me propose de comparer, dans une même expérience, la réflexion sur deux milieux différents (ce sera sur l'alcool et sur le sulfure de carbone par exemple), il faudra que, par une moitié de sa face postérieure, la lame soit au contact de l'alcool, par l'autre moitié, au contact du sulfure de carbone, la face antérieure étant baignée par un troisième liquide. Il faut, en outre, pouvoir modifier, d'une expérience à l'autre, l'orientation cristallographique de la lame par rapport au plan d'incidence.

Je disposais, au début, le prisme de façon qu'il eût ses arêtes horizontales. J'avais un petit prisme rectangle isoscèle : les bases étaient en laiton, les deux faces du dièdre droit étaient constituées par des glaces de verre. Une lame rectangulaire de quartz servait de face hypoténuse. Cette face hypoténuse était horizontale et à la partie su-

périeure. Enlevant la lame cristalline, je versais dans le prisme le liquide approprié : j'employais alors de l'essence d'amandes amères. Je remettais la lame, puis au-dessus, serrée contre elle et contre le prisme par des vis de serrage, une épaisse lame de verre dépoli, percée d'un large trou cylindrique. J'avais ainsi, au-dessus du cristal, une seconde cuve dont le cristal même formait le fond; une cloison verticale, perpendiculaire aux arêtes du prisme, la divisait en deux compartiments où l'on pouvait verser deux liquides quelconques.

Le principal défaut de ce dispositif est qu'il obligeait à mettre tout l'appareil dans un plan vertical; à placer un nicol polariseur et un analyseur sur le trajet de rayons lumineux à 45° de la verticale; il était donc difficile d'obtenir une grande stabilité. Aussi ce dispositif n'a-t-il été employé que dans mes premières expériences, ne comportant que des résultats qualitatifs.

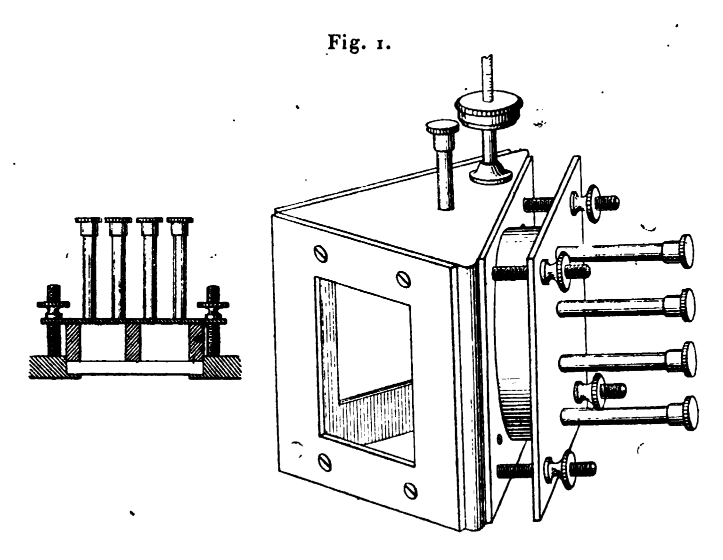
J'ai dû chercher à réaliser un prisme à arêtes verticales, présentant les trois compartiments signalés et permettant de donner à chacun de ces compartiments une étanchéité absolue.

Le modèle définitif que je vais décrire a été construit sur mes indications, par M. Pellin.

C'est un prisme rectangle isoscèle creux, en laiton; l'arête a 54^{mm} et à la base le côté de l'angle droit a 53^{mm}. Les faces du dièdre droit présentent, aux quatre coins, des trous de vis correspondant exactement à autant de trous percés aux coins d'un cadre rectangulaire qu'on peut ainsi visser contre le prisme. Entre ce cadre mobile et le prisme, est maintenue serrée une lame de verre à faces parallèles qui forme la paroi transparente du prisme. La pression ne suffirait pas pour obtenir une étanchéité parfaite; aussi j'avais soin de coller le bord de la lame et le cadre mobile avec de la gomme arabique.

La face hypoténuse présente une ouverture circulaire de 40^{mm} de diamètre. C'est là que s'applique la lame cristalline, qui doit être circulaire : elle appuie sur un rebord intérieur qui avance de 5^{mm} tout autour de l'ouverture. J'ai adopté cette forme afin de pouvoir changer, d'une

Fig. 1.



expérience à l'autre, l'orientation de la lame. Ayant, par exemple, une lame de quartz parallèle à l'axe optique, je pouvais, avec une seule lame, faire une série d'expériences où l'azimut de la section principale de la lame, par rapport au plan d'incidence, pouvait varier arbitrairement. La lame est toujours moins épaisse que la paroi du prisme. Je pose au-dessus une petite couronne cylindrique qui entre encore exactement dans le trou circulaire : une cloison diamétrale la divise en deux; enfin, au-dessus de cette cloison, s'applique une plaque métallique rectangulaire ayant, aux quatre coins, quatre trous dans lesquels on engage quatre petites tiges filetées implantées sur la face hypoténuse du prisme; quatre petits écrous qu'on

visse au-dessus de la plaque métallique la maintiennent fortement serrée, et avec elle la pièce en forme de couronne et la lame cristalline.

Il s'agit de pénétrer dans les compartiments qui doivent être remplis de liquides. La plaque métallique qui sert de couvercle présente, à cet effet, quatre petites cheminées perpendiculaires qui débouchent deux de chaque côté de la cloison diamétrale de la couronne cylindrique. Extérieurement, ces cheminées présentent, à leur extrémité, un pas de vis où peut se visser un bouchon hermétique. Chacun des deux compartiments de derrière la lame a ainsi deux orifices, qui sont placés l'un en haut, l'autre en bas quand le prisme est vertical; et l'on peut le remplir et le vider à volonté.

La base supérieure du prisme est aussi surmontée d'une petite cheminée munie d'un bouchon à vis : au moyen d'un entonnoir capillaire pénétrant jusqu'à l'intérieur sans occuper tout le diamètre de la cheminée, on remplit facilement le compartiment central. Un autre orifice plus large, percé dans la base supérieure, permet l'introduction d'un thermomètre destiné à donner la température intérieure.

La lame cristalline, la couronne cylindrique et la plaque servant de couvercle sont collées aussi à la gomme. Les liquides employés couramment, sulfure de carbone, benzine (et mélange des deux), alcool, ne dissolvent pas la gomme. J'y ai même pu mettre de l'eau froide. Quand une expérience est achevée, on vide de tout liquide, puis on dévisse les écrous qui maintiennent le couvercle, et les huit vis qui maintiennent les faces latérales, et l'on met le tout dans l'eau chaude jusqu'à décollage complet des diverses pièces distinctes.

S'il arrive que tout ne soit pas parfaitement collé et qu'il y ait fuite quelque part, il faut tout dévisser et dé-

coller, puis recoller et laisser sécher, ce qui constitue une perte de temps d'au moins une demi-journée. Avec un peu d'habitude, on parvient à se mettre à l'abri de cet accident.

Le prisme est rectangle. Il permet d'étudier la réflexion interne sous l'incidence de 45°. Il suffit de faire tomber le faisceau incident normalement à l'une des faces latérales. Avec le quartz, il y a, pour l'incidence de 45°, réflexion totale sur l'air. On étudiera la réflexion sous une incidence différente en faisant varier l'inclinaison du faisceau incident par rapport à la face d'entrée.

Voici les angles du prisme, mesurés au goniomètre Brunner. La lame cristalline a été collée contre la face hypoténuse; puis on a placé au-dessus la couronne et le couvercle sans colle, et l'on a vissé les écrous. Après avoir laissé sécher, on a dévissé les écrous et enlevé sans effort le couvercle et la couronne : la lame seule restait adhérente.

On a employé la méthode d'autocollimation. Les trois faces sont très sensiblement « en zone ». Les trois lames étant bien planes et à faces parallèles, j'ai vérifié que l'on retrouvait bien les mêmes angles dans une autre expérience, après les avoir décollées et recollées. Cela exige que les faces du prisme métallique aient été bien dressées.

Face hypoténuse A	57°.40'.55" 237.41.10
Face d'entrée B	192.46.10 12.45.50
Face de sortie C	282.22.40 102.22.20
Angle A, B	44.55
Angle A, C	44.41.30
Angle B, C	90.23.30

C'est sur la face B que tombe la lumière. Si elle est normale, et si le liquide intérieur avait exactement pour indice l'indice ordinaire du quartz, on aurait pour le rayon ordinaire une incidence de 44° 55'. On verra comment la valeur réelle de l'incidence se déduit de la connaissance des indices du liquide.

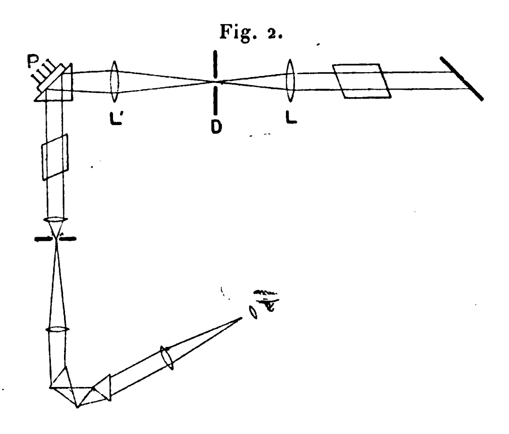
Le prisme ainsi construit pourrait servir à des recherches quelconques sur la réflexion. La disposition des deux compartiments derrière la lame est commode pour comparer la réflexion à la surface d'un solide transparent quelconque et de deux liquides différents.

§ 2. — Disposition générale de l'appareil.

Il s'agit de faire tomber sur le prisme un faisceau parallèle et de recevoir le faisceau réfléchi sur un spectroscope.

Les rayons solaires, renvoyés par un héliostat, tombent sur une lentille achromatique L (*fig.* 2) de 25cm de foyer.

Fig. 2.



Dans le plan focal de cette lentille on a un cercle lumineux, image du Soleil. Dans ce plan, on dispose un écran mobile D, présentant une série graduée de trous circu-

laires de divers diamètres. Le plus étroit n'a que $0^{mm},40$ [1]. Une seconde lentille L', également achromatique, est destinée à rendre parallèle le faisceau divergent issu du petit trou. Sa distance focale est de 33^{cm}. Les rayons lumineux rencontrent alors le prisme à liquide P, et sont renvoyés à angle droit sur le spectroscope. Un observateur marchant avec le faisceau lumineux le verrait tourner à gauche en se réfléchissant et tourner encore à gauche en se réfractant à travers les prismes du spectroscope : les rayons qui arrivent dans l'œil ont tourné de plus de 180°. En se plaçant à l'intérieur de cette aire limitée à droite par les rayons lumineux, l'observateur pourra, en ayant l'œil à la lunette, atteindre de la main droite toutes les pièces de l'appareil.

Le polariseur était un gros prisme de Foucault, qui se plaçait avant la lentille L. Il était monté dans une bonnette munie d'un cercle gradué : l'azimut pouvait être connu à 2'. Les rayons éprouvaient en le traversant une légère dérivation. Cela n'avait pas d'inconvénient; car le petit trou placé dans le diaphragme D reste toujours recouvert en entier par l'image lumineuse du Soleil. La source lumineuse reste immobile, ainsi que la lentille qui parallélise les rayons issus de la source : il n'y a donc aucune déviation des rayons qui tombent sur le prisme.

Au sortir du prisme le faisceau rencontre un nicol ana-

---

(1) Voici les diamètres des six premiers :

	mm
N° 1........	0,40
2........	0,72
3........	1,26
4........	2,00
5........	3,00
6........	4,00

Les n°s 3 et 4 ont été le plus fréquemment employés. Le n° 1 a surtout servi toutes les fois qu'il s'agissait d'un réglage.

lyseur ne présentant qu'une déviation insensible. Ce nicol est mobile aussi au moyen d'une alidade sur un cercle gradué.

Les différentes pièces sont montées sur un banc d'optique coudé. La règle principale est vissée contre une table rectangulaire rendue bien stable. Sur le pivot se met la colonne de hauteur variable terminée par la plate-forme où repose le prisme. La règle mobile est mise à 90° de la règle fixe; elle porte l'analyseur. Toutes les pièces sont montées sur des pieds à deux mouvements permettant un déplacement vertical et un horizontal. Le spectroscope repose sur un bloc de ciment très lourd posé sur un support triangulaire.

Le spectroscope est à trois prismes de flint de 53° d'angle. Il donne une dispersion de 6° de la raie B à la raie G. La fente du collimateur a ses deux bords mobiles en même temps : ils se déplacent en sens inverse quand on l'ouvre ou qu'on la ferme, de telle sorte que le milieu reste immobile. L'oculaire de la lunette donne un grossissement égal à 4 environ.

On peut remplacer la fente par une petite lentille cylindrique qui se monte à tirage sur le tube du collimateur et dont la ligne focale sert de ligne lumineuse. On a dans ce cas plus de lumière que si l'on expose la fente directement au faisceau parallèle sorti du prisme à liquide, et j'ai vérifié que l'on obtient les mêmes résultats, à la condition expresse que le nicol analyseur ne donne pas au faisceau de déviation sensible, auquel cas la position de la ligne focale lumineuse changerait avec l'azimut de l'analyseur.

On a en définitive une bonne dispersion et un grossissement pas trop fort, ce qui est la condition qui donne de l'exactitude au pointé des franges. Dans le cas de la réflexion totale, j'obtiens aisément des franges dans lesquelles la ligne noire n'excède pas le $\frac{1}{10}$ de la largeur de

la frange entière; et ce rapport est, comme on sait, ce qui donne la mesure de la précision du pointé [1].

J'ai toujours eu recours à l'oculaire micrométrique. Je trouve qu'en donnant aux deux fils verticaux un écartement tel qu'ils comprennent la ligne noire en laissant de chaque côté un imperceptible liséré lumineux, on arrive à pointer avec plus d'exactitude qu'avec un fil unique bissectant la bande noire.

Malheureusement je n'ai pas affaire à une frange occupant dans le spectre une position invariable. C'est ce qu'on aurait si l'on avait recours à un compensateur anisotrope, soit à franges, soit à teintes plates, interposé entre le prisme à liquide et l'analyseur, et si l'on ramenait une frange donnée dans le cas de la réflexion sur l'une des surfaces réfléchissantes et une des franges obtenues par réflexion sur l'autre surface à venir occuper la même place. On verra plus loin pourquoi j'ai renoncé à l'emploi du compensateur Soleil.

J'ai opéré en repérant successivement la position de quelques franges consécutives dans l'un et l'autre spectre. C'est le procédé indiqué par M. Macé de Lépinay [2] pour étudier des différences de phase dans le cas général; ici il s'applique de lui-même, le cristal qui produit les franges n'étant autre que la lame même.

Une difficulté se présente. Un spectre cannelé obtenu par la réflexion totale et un autre obtenu par réflexion partielle n'auront pas le même éclat. La netteté des bandes dépend d'ailleurs non seulement de la quantité totale de lumière du spectre, mais aussi de l'angle des azimuts d'extinction qui les rendent le plus noires possible. Cet angle n'est pas le même pour les deux spectres. Or, pour

---

(1) Je saisis l'occasion de remercier mon camarade et ami M. Bouasse, qui m'a communiqué, avant de la publier, son étude « sur le pointé des franges ». On voit que je me suis inspiré de ses recommandations.

(2) Macé de Lépinay, *Journal de Physique*, 2e série, t. IV, p. 261.

faire un pointé qui soit bon, il est indispensable de ramener la bande noire à occuper la même largeur; on y parvient en atténuant l'éclat du spectre qui donne les bandes les plus déliées. On a une série de verres colorés, et avec un peu d'habitude, on arrive à trouver tout de suite un verre ou une combinaison de verres qui, placés entre l'œil et l'oculaire, ramènent la bande noire dans le spectre le plus lumineux à avoir rigoureusement le même aspect entre les deux fils verticaux du réticule micrométrique que la bande voisine du spectre le moins brillant. On peut, sans changer l'écartement des fils du réticule, pointer trois ou quatre franges consécutives dans une région donnée du spectre, et les franges de l'autre spectre qui viennent s'intercaler entre celles-là. J'arrive ainsi à pointer les franges avec une incertitude qui ne dépasse pas en général $\frac{1}{200}$ de la distance de deux franges dans le même spectre.

Les lectures se font sur un tambour divisé adapté à la vis de rappel de la lunette. Ce tambour est divisé en 50 parties : on peut apprécier au jugé le $\frac{1}{10}$ de division. Un tour de tambour correspond en moyenne à un angle de 10′. Dans la plupart de mes mesures, deux franges consécutives étaient à une distance atteignant au moins deux tours complets du tambour. Dans ces conditions, l'erreur de lecture est notablement inférieure à l'erreur de pointé.

Comment examiner successivement les deux speetres provenant des réflexions sur les compartiments? La plate-forme sur laquelle repose le prisme à liquide, et qui est munie de trois vis de réglage, est portée par une colonne à crémaillère et peut s'élever ou s'abaisser à l'aide d'un bouton. Il est à craindre que ce mouvement vertical ne soit accompagné d'un petit mouvement de torsion qui change légèrement l'incidence; le moindre changement déplacerait les franges dans le spectre. La base de la colonne mobile est fortement serrée par une vis de pression contre le banc qui la supporte. La partie mobile est guidée dans

son ascension par une tige rigide que j'ai fait ajouter à la pièce. Malgré cette dernière précaution, il peut y avoir et il y a effectivement un petit mouvement de rotation quand on passe d'une partie extrême à l'autre. Il est heureusement facile d'éliminer cette cause d'erreur ou à la rigueur d'en tenir compte.

Je laisse de l'air dans les deux compartiments derrière la lame cristalline, et je manœuvre le bouton. A un moment donné je vois les bandes spectrales éprouver un petit déplacement, indiquant une variation dans l'orientation. Mais j'observe que, durant une partie notable de la course de la tige, il n'y a pas le moindre mouvement appréciable. Le tout sera de restreindre la course utile à cette région. Pour cela, j'ai fixé à la colonne métallique une baguette d'arrêt horizontale ; sur le bouton je visse deux bras métalliques mobiles dont je règle l'angle de calage à volonté.

La course est ainsi limitée, et limitée à deux points arbitrairement réglables. On s'arrange de façon que, pour ces points extrêmes, successivement les deux compartiments supérieur et inférieur viennent au niveau de la fente du spectroscope. *On commence toujours par faire l'expérience à blanc*, c'est-à-dire en laissant de l'air, un même milieu, dans les deux compartiments, et l'on vérifie que l'on a bien les bandes à la même place. Au cas où il y aurait un petit déplacement, on le noterait avec soin. Comme on opère ensuite dans des conditions bien précisées et toujours les mêmes, grâce aux deux arrêts qui permettent d'arrêter la plate-forme en deux points bien déterminés, rien n'est plus facile que de faire la correction. C'est une véritable *double pesée.*

Il m'est même arrivé d'effectuer ce qui correspond à la double pesée par la méthode de Gauss, c'est-à-dire de faire successivement deux mesures, une avec l'air en haut et l'alcool en bas, et l'autre en renversant les positions.

En fait, j'ai toujours réglé les arrêts de telle sorte qu'il n'y eût aucune correction à faire; mais il est nécessaire de le vérifier chaque fois.

J'ai songé à voir les deux spectres à la fois. Il suffit de former, par une lentille convergente, l'image réelle de la face postérieure de la lame cristalline dans le plan de la fente du spectroscope. Si l'on a soin de lever la plate-forme de façon que la cloison soit bien au milieu du champ, on voit deux spectres cannelés séparés par une large bande noire horizontale. Cet aspect se reproduit à chaque expérience, et il est particulièrement intéressant de s'y arrêter quand il s'agit de vérifier que dans les deux spectres les bandes sont à la même place.

Mais, dans ces conditions, il n'est pas commode de faire un pointé, pour cette raison très simple que la cloison doit être un peu large, si l'on veut qu'elle soit bien étanche et qu'alors la ligne de séparation des deux spectres envahit la meilleure partie du champ.

D'ailleurs, et c'est là le principal obstacle, on verrait bien à la fois deux spectres, mais on ne verrait pas nettement à la fois les franges des deux, car ces franges sont noires dans chacun des spectres pour des azimuts différents de l'analyseur. C'est pour cette raison qu'on ne peut pas prendre une photographie représentant les deux spectres à la fois, ce qui serait à coup sûr intéressant.

J'ajoute que je recouvre les deux faces d'entrée et de sortie du prisme à liquide de diaphragmes noirs percés de trous elliptiques, pour éliminer toute lumière autre que la lumière réfléchie à l'intérieur du cristal. En particulier, il importe d'arrêter soigneusement la lumière qui pourrait provenir, dans le cas de la réflexion partielle, du fond de la cavité postérieure au cristal : tout ce qui forme la paroi intérieure de cette cavité, couvercle, couronne métallique cloisonnée, est noir et mat.

§ 3. — Le liquide. Mesure de l'incidence.

Dans ce qui va suivre, j'admets que j'opère sur du quartz. C'est sur ce cristal qu'ont en effet porté la plupart de mes mesures.

J'ai cherché un liquide dont l'indice différât peu de l'indice moyen du quartz, pour une couleur prise dans la région brillante du spectre et à la température ordinaire. Il est nécessaire de spécifier ces restrictions, car un liquide de cette réfringence sera nécessairement dispersif et aura une réfringence variant notablement avec la température. L'intensité de la lumière réfléchie à la face d'entrée de la lame cristalline est toujours faible dans ces conditions, car elle est proportionnelle au carré des différences de l'indice du liquide et de l'indice du quartz pour le rayon entrant. L'autre condition qui exige l'emploi du liquide, pouvoir arriver à la réflexion totale sur l'air, est réalisée aussi, bien évidemment. Seulement, il importera de connaître exactement cette incidence dans chaque cas, pour quelques radiations bien déterminées, et, pour cela, il faudra avoir étudié le liquide.

Je n'ai pas tardé à rejeter l'essence d'amandes amères, qui a une réfringence très voisine de celle du quartz, parce que, entre autres inconvénients, elle se colore à la lumière quand elle y est restée quelque temps exposée.

J'ai étudié alors des mélanges de benzine et de sulfure de carbone. J'ai fait une série de déterminations d'indices, en ajoutant successivement à des mélanges à volumes égaux des deux liquides, contenant 20^{cc} de chacun, des excès de 2^{cc} chaque fois de l'un des liquides. Je me suis arrêté comme à un mélange facile à préparer et satisfaisant bien aux conditions exigées, à un mélange de 1 volume de sulfure de carbone pour 2 volumes de benzine, mesurés

à la température de 15° environ. J'ai pris des liquides chimiquement purs de la maison Billault, et, pour être sûr d'opérer toujours sur le même corps, j'ai fait une fois pour toutes 6^{lit} de mélange. Je le conservais dans deux flacons très soigneusement fermés, pour éviter l'évaporation.

Ce qui m'intéresse dans ce liquide, c'est son indice par rapport au quartz. C'est donc son indice par rapport au quartz ou plutôt l'indice ordinaire du quartz par rapport au liquide que j'ai mesuré.

Je me sers d'une petite cuve à faces bien parallèles. Je la dispose sur la plate-forme d'un goniomètre Brunner. Je remplis la cuve du mélange à étudier, et j'y plonge un prisme de quartz. Je vois aussitôt un spectre : j'ai constitué un spectroscope à vision directe. J'ai même deux spectres, l'un correspondant au rayon ordinaire, l'autre au rayon extraordinaire. Si je prends pour arête réfringente une autre arête du prisme, comme ce prisme a ses arêtes obliques à l'axe, le spectre extraordinaire se déplace : le spectre ordinaire est invariable, car le prisme est sensiblement équilatéral. Il est facile de se débarrasser du spectre extraordinaire par un nicol que l'on met devant la fente du collimateur. Une partie de la lumière traverse le liquide de la cuve sans rencontrer le prisme : elle donne une ligne lumineuse blanche que l'on pointe. La ligne colorée du spectre sur laquelle elle tombe correspond à la radiation qui, dans les conditions où l'on opère, a même indice pour le liquide et pour le quartz (rayon ordinaire).

Le pointé des raies C, D, E, b_1, F se fait alors de la façon suivante : j'appuie le prisme de quartz par une de ses faces contre un des côtés de la cuve, perpendiculaire aux faces d'entrée et de sortie. Le prisme est équilatéral et les faces adjacentes de la cuve perpendiculaires entre elles.

Après avoir versé le liquide dans la cuve, je la recouvre d'un couvercle de verre dépoli présentant un trou circulaire pour laisser passer un thermomètre. Ainsi je ne touche plus au prisme de quartz à l'intérieur. Je donnerai alors un petit mouvement d'ensemble à la plate-forme du goniomètre, jusqu'à ce que la raie que je vise soit au minimum de déviation.

Il est aisé de voir qu'on a, en appelant D la déviation minimum *intérieure,* c'est-à-dire l'angle des rayons dans le liquide, avant et après le prisme de quartz,

$$n - \cos\frac{D}{2} = \cot\frac{A}{2}\sin\frac{D}{2},$$

A étant l'angle du prisme et n l'indice du quartz par rapport au liquide.

Ce qu'on mesure, c'est l'angle Δ de déviation minimum *extérieur,* lié à D par la relation

$$\sin\frac{\Delta}{2} = \nu\sin\frac{D}{2},$$

ν étant l'indice du liquide par rapport à l'air. On a donc, en désignant par N l'indice ordinaire du quartz par rapport à l'air,

$$N - \nu\cos\frac{D}{2} = \cot\frac{A}{2}\sin\frac{\Delta}{2}.$$

Δ atteint rarement 1°; $\frac{D}{2}$ est donc inférieur ou égal à 20′, et l'on peut écrire, en gardant quatre décimales exactes,

$$N - \nu = \cot\frac{A}{2}\frac{\Delta}{2}.$$

Si la condition que le plan bissecteur du dièdre réfringent soit parallèle aux faces d'entrée et de sortie de la cuve n'est qu'approximativement remplie, il est aisé de

voir que la formule précédente reste vraie au même degré d'exactitude.

L'indice varie notablement avec la température. Aussi ai-je soin de mettre dans le liquide un thermomètre donnant le dixième de degré. C'est le même thermomètre qui plongera dans le prisme à liquide pendant la mesure. La cuve doit rester couverte, non seulement pour éviter une agitation dans le liquide, mais surtout pour empêcher l'évaporation, qui pourrait en changer la composition et les propriétés optiques. J'ai toujours soigneusement encapuchonné les bouchons des flacons contenant la réserve de liquide, et la mesure des indices à différentes époques m'a prouvé que le liquide était bien le même. La rapidité de mon procédé de comparaison de l'indice à celui du quartz a permis de répéter très souvent cette vérification indispensable.

L'angle du prisme est 60°, à 10″ près, à 13°; comme la $\cot\frac{A}{2}$ multiplie le facteur toujours petit $\frac{\Delta}{2}$, on n'a évidemment qu'à prendre pour A la valeur de 60°, sans tenir compte des variations de l'angle avec la température.

Il est aisé, d'après les valeurs de l'indice ν, de calculer l'angle d'incidence du rayon ordinaire qui se réfléchit à l'intérieur du quartz. Si la lumière est normale à la face d'entrée du prisme à liquide, le rayon rencontre la première face du cristal sous un angle de 44°55′. On a donc pour l'angle σ d'incidence

$$N \sin\sigma = \nu \sin 44°55'.$$

Posons

$$\sigma = 44°55' - \eta,$$
$$N - \nu = \cot 44°55' \sin\eta.$$

Or, on a déjà

$$N - \nu = \cot\frac{A}{2}\,\frac{\Delta}{2};$$

d'où

$$\eta = \frac{\sqrt{3}}{2}\,\Delta = 0{,}866\,\Delta.$$

Voici quelques nombres :

25 mai.

		Δ.
Le zéro est à............	293°.36'.10"	
C.....................	292.43.20	52'.50"
D.....................	292.57.45	38.25
E.....................	293.18.50	17.20
b_1.....................	293.23	13.10
F.....................	293.38.50	2.40

$$t = 21°,2.$$

20 *septembre.*

Le zéro est à............	110°. 0'.40"	
C.....................	109.24.20	36'.20"
D.....................	109.39.10	21.30
b_1.....................	110. 3.20	— 2.40
F.....................	110.20.20	— 19.40

$$t = 15°,9.$$

Les diverses mesures se représentent toutes très bien par

$$\begin{aligned}
\eta_C &= 47'.50'' + (t - 22)\,2''.35,\\
\eta_D &= 35.30 + (t - 22)\,2.36,\\
\eta_b &= 13.20 + (t - 22)\,2.38,\\
\eta_F &= \;\;1.10 + (t - 22)\,2.40.
\end{aligned}$$

On en conclut

$$\begin{aligned}
\nu_C &= 1{,}5279 - (t - 22)\,0{,}00075 \;(^1).\\
\nu_D &= 1{,}5338 - (t - 22)\,0{,}00076,\\
\nu_b &= 1{,}5439 - (t - 22)\,0{,}00078,\\
\nu_B &= 1{,}5500 - (t - 22)\,0{,}00080,
\end{aligned}$$

---

(1) L'exactitude de la valeur de ν_D et du coefficient de variation avec la température a été contrôlée par la méthode ordinaire de mesure des indices.

§ 4. — Polarisation du faisceau incident dans un azimut uniradial.

J'arrive à l'une des difficultés, *a priori,* les plus graves, sur laquelle je donnerai quelques détails, parce qu'elle tient à la nature même du problème. On s'y heurtera toutes les fois qu'on étudiera la réflexion cristalline interne.

Il faut polariser la lumière incidente dans un azimut uniradial. Sans cette précaution, l'on aurait deux rayons arrivant sur la face intérieure du cristal avec un retard l'un sur l'autre ; chacun d'eux donnerait deux rayons qui acquerraient l'un sur l'autre un nouveau retard : finalement on aurait un résultat complexe, dépendant non seulement des changements de phase par réflexion, mais encore des rapports des amplitudes entre les deux vibrations réfléchies provenant d'une même incidente. Ces rapports varient quand on change la surface réfléchissante : l'expérience ne pourrait atteindre immédiatement ce qu'on cherche à mesurer, la variation de la différence de phase quand on passe d'un milieu à un autre.

Comment polariser la lumière incidente dans un azimut uniradial ? Je me suis d'abord servi comme polariscope d'un compensateur anisotrope à franges. Si la lumière qui tombe sur ce compensateur après avoir traversé le cristal a été polarisée dans un azimut uniradial, on aura pour une orientation convenable de l'analyseur les franges du compensateur. Si, au contraire, on n'a pas pris de précaution, la lumière est partiellement dépolarisée par le passage à travers la lame cristalline, qui est épaisse, et l'on ne peut plus retrouver de franges nettes en visant le compensateur à travers un analyseur. Il fallait examiner le faisceau réfracté à travers la lame et non plus le faisceau réfléchi : on enlevait la couronne cylindrique et le couvercle métallique, et, sur le cristal, on appliquait un petit prisme

de verre mouillé. La lumière, qui subissait auparavant la réflexion totale, sortait à travers le prisme et tombait sur une lunette de cercle Jamin, constituée par un compensateur de Babinet, suivi d'un nicol orienté à 45° de la section principale du compensateur. Le tube entier pouvait tourner sur lui-même. On touche au polariseur, en opérant par tâtonnements, jusqu'à voir les franges colorées du compensateur. Il est inutile d'insister sur ce que ce procédé a de peu précis.

On pouvait déterminer à l'avance par le calcul l'azimut de polarisation uniradiale, connaissant l'orientation cristallographique de la lame, déterminée comme on le verra plus loin, et l'angle d'incidence. Il n'était jamais suffisant de s'en tenir là, sans vérifier dans l'expérience de mesure même que la polarisation était bien uniradiale. Dans certains cas un déplacement d'un demi-degré à partir de cet angle amènerait une erreur notable sur la différence de phase à mesurer.

La simple inspection des franges spectrales fournit, d'ailleurs, immédiatement un procédé de réglage approximatif. Quand le polariseur est dans un azimut uniradial, nous avons, en définitive, au spectroscope les phénomènes que présente une lame cristallisée unique entre deux nicols : en tournant l'analyseur, on ne déplace pas les franges, on en change seulement l'éclat ; et, pour deux positions différentes de l'analyseur (qui ne sont pas rectangulaires en général), on a des franges complémentaires. Pour un autre azimut du polariseur, les franges, au contraire, se déplacent par une rotation de l'analyseur : elles sont, d'ailleurs, en nombre double ; on a deux systèmes qui n'ont pas leur maximum d'éclat en même temps ; le phénomène est celui que présentent deux lames superposées, dont les sections principales font un angle quelconque, placées derrière un polariseur faisant avec la section principale de la première un angle quelconque.

On trouve ainsi que, pour deux positions sensiblement rectangulaires du polariseur, on a le phénomène simple des franges fixes qui a été décrit. En particulier, à chacune de ces positions du polariseur correspondent deux positions rectangulaires de l'analyseur, pour lesquelles on a un spectre bien continu sans franges.

Mais si, à partir d'une de ces positions du polariseur, on le tourne de 2° ou 3°, l'analyseur étant réglé pour donner des franges bien noires, on voit ces franges se déplacer vers le rouge ou vers le violet, suivant le sens de rotation. Si l'on tourne l'analyseur, ces franges restent fixes, ne faisant que s'atténuer ou faire place à un système complémentaire.

La comparaison des deux systèmes complémentaires de franges noires va nous donner le moyen de savoir si le réglage est bien fait.

Étudions le spectre produit en plaçant entre deux nicols une lame quelconque, traversée normalement par la lumière. Pour prendre un exemple, je donne les nombres relatifs à la détermination de l'épaisseur optique d'une des lames de quartz que j'ai employées, et que j'appellerai la lame I.

La lame ayant sa section principale à 45° environ de celle de l'analyseur, j'orienterai le polariseur successivement dans les deux azimuts qui donnent des franges noires, et je repérerai ces franges au fur et à mesure. Les nombres de la première colonne indiquent les *nombres de tours* de la vis micrométrique dont le tambour est divisé en 50 parties, les nombres de la seconde colonne sont les *cinquantièmes de tour*. Les Δ_1 sont les distances de deux bandes consécutives évaluées encore en cinquantièmes de tour de la vis (*voir* p. 152).

			Δ_1.	Δ_2.
Raie D_2		21.26,4		
Bande : nicols	+	22. 6,8		
»	=	23. 4,9	48,1	
»	+	24. 3,2	47,3	−0,8
»	=	25. 1,9	48,7	+1,4
»	+	26. 1,4	49,3	+0,6
»	=	27. 2,2	50,8	+1,5
»	+	28. 5,1	52,9	+2,1
»	=	29. 8,4	53,3	+0,4
»	+	30.12,8	54,4	+1,1
»	=	31.18,5	55,3	+0,9
»	+	32.25,3	56,8	+1,5
»	=	33.33,5	58,2	+1,4
»	+	34.43,0	59,5	+1,3
»	=	36. 3,6	60,5	+1,1
Raie F		37. 2,2		+1,9
Bande : nicols	+	37.15,1	62,5	
»	=	38.26,7	63,6	+1,1

On voit que les bandes sont *espacées régulièrement,* c'est-à-dire que les différences Δ_1 qui représentent les distances angulaires de deux bandes consécutives varient d'une façon régulière, sans qu'il y ait aucune prédominance des valeurs paires sur les valeurs impaires. Les différences secondes Δ_2 sont sensiblement égales entre elles.

Au contraire, voici ce que donne l'examen du spectre obtenu avec la lame I collée dans la cuve sous un angle de 31° 15′ (réflexion sur l'air). Cette lame I est parallèle, à très peu près, à l'axe optique, et ce qui va suivre s'applique seulement aux lames parallèles.

Le polariseur est à + 161° [1].

---

[1] Les nicols que j'ai employés étaient montés dans des bonnettes portant une graduation en degrés soit de 0° à 360°, soit de 0° à 180° et ensuite de 180° à 0°. N'ayant pas à mesurer des azimuts, je ne me suis pas préoccupé de rapporter les indications des graduations à ce qu'elles

L'analyseur sera placé successivement dans les azimuts 80° et 132° (positions **1** et **2**).

		Δ_1.	Δ_2.
1............	1.11,0	52,4	
2............	2.13,4	48,7	—3,7
1............	3.12,1	54,7	+6,0
2............	4.17,0	50,4	—4,3
1............	5.17,4	57,0	+6,6
2............	6.24,4	52,8	—4,2
1............	7.27,2		+6,0
Raie D_2......	7.31,1	58,8	
2............	8.36,0	55,4	—3,4
1............	9.41,4	61,7	+6,3
2............	11. 3,1	57,1	—4,6
1............	12.10,2	63,8	+6,7
2............	13.24,0	60.1	—3,7
1............	14.34,1	66,3	+6,2
2............	16. 0,4	62,3	—4,0
1............	17.12,7	70,4	+8,1
2............	18.33,1	65,9	—4,5
1............	19.49,0	73,0	+7,1
2............	21.22,0	69,6	—3,4
1............	22.41,6	77,2	+7,6
2............	24.18,8	74,8	—2,4
1............	25.43,6		

On voit qu'il y a prédominance évidente des différences paires sur les différences impaires. Une bande du système **1** est trop rapprochée de la bande **2** qui la précède du côté du rouge et trop éloignée de la bande **2** qui la suit du côté du bleu. Je change l'azimut de polarisation de quelques degrés. Je fais $A = 167°$.

On obtient pour les mêmes franges :

---

seraient si la section principale était dans le plan d'incidence quand on est au zéro : l'*origine* à laquelle sont rapportées les indications d'azimuts est donc arbitraire.

		Δ_1.	Δ_2.	z.
1...........	1.15,7			
		44,7		
2...........	2.10,4		+10,3	+0,3
		55,0		
1...........	3.16,0		− 8,1	+2,0
		46,9		
2...........	4.12,9		+12,6	+0,5
		59,3		
1...........	5.22,0		−12,4	+1,1
		46,7		
2...........	6.18,7		+15,4	+1,3
		62,1		
1...........	7.31,8		−11,3	+1,2
		50,8		
2...........	8.32,6		+13,2	+1,3
		64,0		
1...........	9.46,6		−11,3	+1,5
		52,7		
2...........	10.49,3		+13,7	+0,6
		66,4		
1...........	12.15,7		−12,0	+1,4
		54,4		
2...........	13.20,1		+15,5	+1,8
		69,9		
1...........	14.40,0		−12,5	+0,9
		57,4		
2...........	15.47,4		+14,0	+1,1
		71,4		
1...........	17.18,8		− 9,8	+1,6
		61,6		
2...........	18.30,4		+10,3	−0,3
		72,9		
1...........	20.03,3		− 6,5	+2,4
		86,4		
2...........	21.19,7		+ 9,3	+0,4
		75,7		
1...........	22.45,4		− 5,6	+3,9
		69,9		
2...........	24.15,3		+ 9,4	+1,0
		79,3		
1...........	25.44,6			

L'erreur est ici en sens inverse. Il y a donc une valeur intermédiaire de l'azimut de polarisation pour laquelle la succession serait *régulière,* et la différence seconde Δ_2 sensiblement constante. Si Δ_2' est la valeur de Δ_2 pour $P = 161°$ et Δ_2'' la valeur de Δ_2 pour $P = 167°$, la valeur x de cet azimut est

$$x = \frac{m.161 + n.167}{m + n},$$

m et n étant définis par la condition de rendre sensiblement constante la différence

$$m\Delta_2' + n\Delta_2''.$$

On aperçoit aisément qu'ici la condition est à peu près réalisée pour $m = 5, n = 2$. La suite des quantités

$$\frac{5\Delta_2' + 2\Delta_2''}{7} = z$$

est indiquée dans la dernière colonne. Pour l'azimut 162°43′, on aurait ainsi polarisation uniradiale du rayon incident.

Seulement la détermination de cet azimut exigerait une expérience préliminaire et un calcul assez longs. Les remarques suivantes permettront d'abréger l'expérience.

Je porte mon attention sur quelques franges en particulier, et je cherche comment varie le déplacement qu'elles éprouvent pour une rotation observée du polariseur, pour une rotation de 5° par exemple. Je prends trois franges consécutives β, β′, γ, les franges β et γ comprenant la raie D, les franges β et γ correspondant à l'azimut **2** de l'analyseur, et la frange β′ à l'azimut **1**.

On a

	P = 163°.	P = 168°.	
β **2**..............	49,5	45,9	— 3,6
β′ **1**..............	4,8	7,4	+ 3,6
γ **2**..............	13,4	10	— 3,4

J'oriente maintenant P dans des azimuts rectangulaires.

	P = — 107°.	P = — 102°.	
β **2**..............	44,3	40,8	— 3,5
β′ **1**..............	0,8	4,1	+ 3,3

Nous avons déjà deux résultats :

1° Pour une même rotation du polariseur au voisinage de l'azimut uniradial, les bandes complémentaires voisines se déplacent de quantités égales en sens inverse.

2° Pour les deux azimuts uniradiaux du polariseur, les bandes qui occupent la même position [1] se déplacent dans le même sens pour une rotation de même sens du polariseur.

Le premier résultat est important, en ce qu'il permet

---

[1] *Voir* plus bas, p. 209.

d'éliminer la détermination exacte de l'azimut uniradial et permet de n'opérer que dans un seul azimut. Je vise trois franges successives occupant les positions α', β, β', par réflexion sur l'air. En passant d'un azimut à un autre, on les déplace de quantités $\Delta\alpha'$, $\Delta\beta$, $\Delta\beta'$; ces Δ varient d'une région à l'autre du spectre, mais assez lentement pour que la valeur absolue de $\Delta\beta$ puisse être considérée comme la moyenne entre celles de $\Delta\alpha'$ et de $\Delta\beta'$. $\Delta\beta$ est d'ailleurs de signe contraire. La moyenne

$$\frac{\dfrac{\Delta\alpha' + \Delta\beta'}{2} + \Delta\beta}{2}$$

est nulle.

Si nous avons, s'intercalant entre les franges de ce système, un autre système obtenu par réflexion sur l'alcool, je suppose, soient a', b, b' les positions de ces franges. On a de même

$$\frac{\dfrac{\Delta a' + \Delta b'}{2} + \Delta b}{2} = 0.$$

La quantité

$$M = \frac{\dfrac{(a' - \alpha') + (b' - \beta')}{2} + (b - \beta)}{2}$$

est donc constante, quel que soit l'azimut, pourvu qu'il soit voisin de l'azimut de polarisation, et cette quantité mesure la distance vraie de b à β dans le système qu'on obtiendrait avec une polarisation rigoureusement uniradiale.

Voici quelques nombres :

	P = 158°.	P = 163°.	P = 166°.
$a' - \alpha'$..........	32,4	35,9	38,1
$b - \beta$..........	39,4	36,4	34,6
$b' - \beta'$..........	34,7	37,3	38,7
M............	36,5	36,5	36,6

Le polariseur étant réglé dans l'azimut uniradial, il existe deux azimuts rectangulaires de l'analyseur pour lesquels on a un spectre d'éclat rigoureusement continu. Ce sont les azimuts d'*analyse uniradiale :* l'analyseur ne laisse sortir qu'un des rayons réfléchis.

Le spectre étant ainsi dénué de bandes, je laisse l'analyseur et je tourne le polariseur ; j'aurai exactement les mêmes phénomènes que si j'avais retourné l'appareil, la lumière entrant par l'analyseur, puis traversant le prisme, le polariseur et ensuite le spectroscope. C'est l'énoncé même du principe du retour inverse. Il en résulte que l'analyseur étant fixe dans un azimut d'analyse uniradiale, la rotation du polariseur donnera lieu aux mêmes aspects que la rotation de l'analyseur, lorsqu'on fixe le polariseur dans un azimut de polarisation uniradiale. Pour deux positions du polariseur, on aura deux systèmes complémentaires de bandes noires, et ces bandes resteront en des points fixes, alternant seulement pendant la rotation du polariseur.

Ces systèmes de bandes ne coïncideront d'ailleurs avec les systèmes obtenus précédemment que dans des cas très particuliers, mais l'aspect général du phénomène est le même.

L'étude des systèmes de bandes, dans le cas de l'analyse uniradiale par réflexion sur deux milieux, nous donnera la variation de la différence de marche entre les deux vibrations réfléchies qui proviendraient de la vibration émergente unique, si elle était vibration incidente. Si la lame est taillée parallèlement à l'axe optique, ou plus généralement si elle admet comme axe de symétrie binaire la droite qui lui est normale, on aura les mêmes nombres en opérant soit par polarisation uniradiale, soit par analyse uniradiale. Cela vient de ce que la transposition des rôles du polariseur et de l'analyseur équivaut exactement à une rotation de 180° autour de la normale à la lame :

si la lame même est restituée par cette rotation, rien n'est changé.

On pourra indifféremment opérer soit par polarisation uniradiale, soit par analyse uniradiale. On fera naturellement les observations dans les deux positions, pour comparer les résultats obtenus. Cela permettra d'éliminer, comme on le verra, un léger défaut de symétrie de la lame autour de sa normale, c'est-à-dire un léger défaut de parallélisme à l'axe optique dans le cas d'une lame parallèle.

Si la lame n'admet pas d'axe de symétrie normal, l'étude des spectres dans les deux positions permettra de faire deux déterminations différentes au lieu d'une, pour un même arrangement de la lame collée dans le prisme. Elle évite d'avoir à décoller la lame pour la recoller après l'avoir fait tourner de 180° dans son plan.

Le réglage approximatif de l'analyse uniradiale et l'élimination de l'erreur provenant du défaut de réglage se font naturellement par le même procédé que pour la polarisation. Je n'y insiste pas.

J'ai voulu seulement comparer les déplacements des bandes pour une rotation donnée du polariseur réglé au voisinage de l'azimut uniradial, avec les déplacements obtenus par la même rotation de l'analyseur, lorsque c'est l'analyseur qui est réglé dans l'azimut uniradial.

J'ai donné plus haut le déplacement de trois bandes, lorsque le polariseur passe de l'azimut + 163° à + 168°, ou de — 107° à — 102°.

Transportons le polariseur à la place de l'analyseur, de façon que la face de l'appareil tournée vers le prisme à liquide reste la même, et transportons de même l'analyseur à la place du polariseur.

	A = + 163°.	A = + 168°.	
α′ 1........	24,9	21,5	−3,4
β 2........	28,9	32,7	+3,8
β′ 1........	39,9	36	−3,9
γ 2........	42,8	46,3	+3,5

1 correspond à l'azimut de polarisation P = 82.
2 » » » P = 133.

	A = − 107°.	A = − 102°.	
β 2........	31,1	34,6	+3,5
β′ 1........	42,7	39,2	−3,5

1 correspond ici à P = 350°.
2 » P = 39°.

Nous avons donc la troisième proposition suivante relative au déplacement des bandes.

3° Des rotations égales du polariseur uniradial et de l'analyseur uniradial font marcher les bandes correspondantes de quantités égales, mais en sens inverse.

Sur ce sens inverse, il importe de s'entendre. Quand, dans le premier cas, je tournais le polariseur de 163° à 168°, et quand, dans le second, je tourne l'analyseur de 163° à 168°, le sens de la graduation a changé par rapport à la direction dans laquelle marche la lumière. Les rotations, relativement à la direction de la lumière, ont donc été *en sens inverse,* et elles ont fait marcher les bandes *en sens inverse*. Je laisse, néanmoins, l'énoncé tel qu'il est, parce qu'il est plus simple de passer des résultats relatifs à la polarisation uniradiale à ceux qui concernent l'analyse uniradiale, par un simple changement de signe, en supposant toujours qu'on est tourné de la même façon par rapport à la surface réfléchissante.

Enfin, dans un cas déterminé, voyons comment varie le déplacement d'une bande avec sa position dans le spectre. J'opère avec une lame parallèle à l'axe, la lame I, collée à 31° 15′.

	A = − 107°.	A = − 102°.	Δ.	l.
α.....	37.49,3	38. 2	+2,7	166,8
β.....	33,8	37	+3,2	133,9
γ.....	32,1	36	+3,9	116,8
δ.....	15,4	19,4	+4,0	96,0

La frange α est dans le bleu, c'est la frange qui suit la raie F. β est dans le vert, entre E et b_1 ; γ dans le jaune, avant D ; δ dans le rouge, avant C. La quatrième colonne contient les valeurs de la distance l des deux franges de système opposé, qui comprennent en leur milieu la frange étudiée. l reste sensiblement constant quand on tourne. $\frac{\Delta}{l}$ est une valeur suffisamment exacte de la différence de marche, évaluée en longueur d'onde de la radiation considérée, introduite par la rotation.

Dans le cas actuel, ces différences de marche diminuent rapidement avec la longueur d'onde.

Ce qui est à retenir de cette étude, c'est le moyen simple d'éliminer l'erreur du défaut de réglage. J'ai cru, néanmoins, utile de me rendre compte du phénomène observé dans toutes ses particularités : on verra quel parti j'ai pu tirer de ces mesures de différences de marche produites par une rotation donnée pour contrôler ma méthode de vérification des lames parallèles à l'axe.

Une dernière remarque sur l'emploi du compensateur. J'ai essayé de mesurer la variation de différence de phase avec un compensateur Soleil à teintes plates. Le compensateur était placé dans une monture qui permettait de le mettre normal au faisceau et aussi de changer à volonté l'orientation de sa section principale. Il était disposé à la suite du prisme, et il fallait le régler de telle sorte que sa section principale fût dans un azimut d'analyse uniradiale. Une orientation inexacte de la section principale entraîne, comme on sait, des erreurs notables, et c'est là une cause d'erreur importante s'ajoutant à toutes celles

que l'instrument porte en lui-même. J'ai gradué ce compensateur en amenant successivement deux franges consécutives à venir coïncider avec une raie du spectre, et en répétant l'expérience pour plusieurs raies. Les nombres de tours et de fractions de tour correspondant aux raies C, D, b_1, F, multipliés par les valeurs de la fonction $\frac{2(n'-n)}{\lambda}$ données par M. Macé de Lépinay, ont donné des produits constants à $\frac{1}{3000}$ près; mais quand on mesurait le nombre de tours nécessaire pour substituer à une frange la frange voisine appartenant à l'autre système, on ne trouvait plus exactement la moitié du nombre déterminé antérieurement : l'erreur était variable et pouvait atteindre $\frac{1}{50}$ de la distance de deux franges de même système. Outre l'étude spéciale du compensateur et sa modification pour permettre les réglages nécessaires, il eût fallu, dans chaque expérience, procéder à un réglage rigoureux de son orientation, ce qui eût compliqué singulièrement le problème.

§ 5. — Lames parallèles a l'axe optique. Influence d'un défaut de parallélisme.

Un grand nombre des mesures ont porté sur des lames de quartz taillées parallèlement à l'axe optique. Dans ce cas, les calculs, toujours compliqués, sont néanmoins faisables et l'on a la possibilité de contrôler les résultats de la théorie.

Je n'ai pas tardé à rencontrer une difficulté. Si, comme il a été dit au paragraphe précédent, on alterne le polariseur et l'analyseur, on ne change rien s'il y a symétrie autour d'un axe binaire normal à la lame. Un défaut de parallélisme à l'axe optique entraîne un défaut de symétrie autour de cet axe, et quand on fait l'interversion indiquée, on ne trouve plus les bandes à la même place.

Reprenons la lame I collée à 31°15′ et repérons le spectre obtenu par réflexion sur l'alcool.

	P = — 107°. $A_1 = 61°$. $A_2 = 348°$.
Raie B..................	13. 8
Franges A_2........	13.10
A_1........	13.43,2
2.........	14.27,2
Raie C..................	14.38
1.........	15.11,8
2.........	15.47,7
1.........	16.33,6
....	....
....	....
Raie b_1..................	31.18,8
1..........	31.30,1
2..........	32.27
1..........	33.24,8
2..........	34.24,2
1..........	35.25
Raie F..................	35.48,6
2..........	36.26

	A = — 107°. $P_1 = 61°$. $P_2 = 350°$.
Raie B..................	13. 8
2..........	13.32
1..........	14.17,3
Raie C..................	14.37,2
2..........	15. 0,6
1..........	16.36,8
2..........	17.21,7
1..........	18.10,4
....	....
....	....
Raie b_1..................	31.18,9
2..........	31.22
1..........	32.19,7
2..........	33.18,5
1..........	34.19,7
2..........	35.20,4
Raie F..................	35.48,8
1..........	36.22

Quand on a porté P en A, il y a donc eu *déplacement* du spectre cannelé. Les bandes ont-elles marché vers le rouge ou vers le violet?

On peut, dans l'étude d'un spectre cannelé, introduire une fonction Y de la longueur d'onde, définie par la condition de prendre des valeurs égales aux nombres entiers consécutifs pour les valeurs de la longueur d'onde qui correspondent aux franges noires ([1]). Pour les franges noires d'un des deux systèmes, Y prend des valeurs égales aux nombres pairs successifs; pour les franges de l'autre système, aux nombres impairs. La valeur de Y pour une radiation intermédiaire entre deux franges s'obtiendra par interpolation, mais, en général, elle ne s'obtiendra qu'à un nombre entier près.

Cherchons, dans le premier spectre cannelé, obtenu *par polarisation uniradiale,* les valeurs de Y pour la raie C et pour la raie F.

Les longueurs d'onde sont définies ici par les lectures faites sur le tambour divisé et sur l'index donnant le nombre de tours de la vis. En regard des lectures, écrivons les valeurs correspondantes de Y.

	13.43,2	N
	14.27,2	N + 1
Raie C.	14.38,0	N + 1 + x
	15.11,8	N + 2
	15.47,7	N + 3

On trouve aisément

$$x = 0,284.$$

([1]) MACÉ DE LÉPINAY, *Journal de Physique*, 2e série, t. IV, p. 263.

La fonction Y, dans le cas du spectre cannelé obtenu par la traversée normale d'une lame uniaxe parallèle à l'axe entre deux nicols, est

$$Y = \frac{2(n_e - n_o)}{\lambda} e,$$

n_e et n_o étant les deux indices principaux, λ la longueur d'onde et e l'épaisseur.

La valeur de Y pour la longueur d'onde de la raie C est donc

$$Y_C = N + 1,284,$$

N étant un nombre entier, mais un nombre entier indéterminé.

On trouvera de même

$$Y_F = M + 0,463.$$

M est indéterminé, comme N, mais la différence $M - N$ ne l'est pas; c'est le nombre de franges comprises entre les deux radiations correspondant aux valeurs $Y = N$ et $Y = M$. Ici $M - N = 20$; et

$$Y_F - Y_C = 19,179.$$

Si nous passons au second spectre obtenu par *analyse uniradiale*, nous trouvons de même des valeurs

$$Y'_C = N' - 0,630,$$
$$Y'_F = M' - 0,450$$

et

$$Y'_F - Y'_C = 18,920.$$

Donc

$$(Y'_F - Y'_C) - (Y_F - Y_C) = - 0,259.$$

En passant du premier spectre au second, on a donc *écarté* les franges, on a diminué la différence de marche, on a fait marcher les bandes vers le violet.

La variation de la différence de marche pour la raie C est mesurée par la différence $Y'_C - Y_C$.

D'après ce qui précède, $Y'_C - Y_C$ est *négatif*.

On a

$$Y'_C = Y_C = N' - N - 0,654,$$

$N' - N$ ayant une valeur entière négative ou nulle.

Pour déterminer la valeur entière de $N' - N$, nous remarquerons simplement que les quantités $Y'_C - Y_C$,

$Y'_F - Y_F$ ne sont pas indépendantes. Comme nous allons le voir, elles sont proportionnelles aux valeurs que prend la fonction

$$\frac{n' - n}{\lambda}$$

pour λ_C et λ_F. On a le tableau des valeurs de cette fonction pour les diverses raies du spectre ([1]). On a, d'après ce Tableau,

$$\frac{Y'_C - Y_C}{276} = \frac{Y'_F - Y_F}{383} = -\frac{0,259}{107}.$$

Cette équation ne nous donnerait pas pour $Y'_C - Y_C$ une valeur bien exacte, mais elle permet de choisir la valeur entière attribuée à $N' - N$. Ici l'on voit évidemment que

$$N' - N = 0.$$

Donc

$$Y'_C - Y_C = -0,654,$$
$$Y'_F - Y_F = -0,913.$$

Les choses se sont donc passées comme si le faisceau lumineux avait eu à traverser, *en moins dans le second cas,* une lame mince de quartz parallèle, normale à la lumière, et d'épaisseur e' donnée par

$$e' = \frac{0,654}{276} = \frac{0,913}{383} = 0^{cm},00237.$$

Si la lame collée au fond du prisme était bien parallèle à l'axe, cette différence entre les deux spectres n'existerait pas. Cherchons donc l'influence d'une très petite inclinaison de l'axe pour une lame traversée, comme c'est le cas, par un faisceau oblique.

([1]) Macé de Lépinay, *Annales de la Faculté des Sciences de Marseille*, n° 1, 1891. Les nombres donnés correspondent à la traversée normale d'un quartz parallèle de 1^{cm} d'épaisseur.

L'expression de la différence des chemins parcourus par deux ondes ayant traversé une lame cristalline d'épaisseur e, plongée dans un milieu dont l'indice est $n = \frac{1}{V}$, est

$$\delta = e\left[\frac{v}{b}\sqrt{1-\sin^2 i\,\frac{b^2}{V^2}} + \frac{v}{V}\,\frac{(b^2-a^2)\sin 2\psi\cos\varphi\sin i}{2c^2} - \frac{v}{c}\sqrt{1-\frac{a^2\sin^2\varphi\sin^2 i}{V^2}-\frac{a^2b^2\cos^2\varphi\sin^2 i}{c^2V^2}}\right] \text{(1)}.$$

φ est l'angle de la section principale et du plan d'incidence, ψ l'angle de l'axe optique avec la normale à la lame, et l'on a posé

$$c^2 = a^2\sin^2\psi + b^2\cos^2\psi;$$

b et a sont les vitesses ordinaire et extraordinaire, v la vitesse dans le vide, et V la vitesse dans le milieu isotrope où la lame est plongée; i est l'angle d'incidence extérieure.

Cherchons la variation de δ pour une variation très petite donnée à ψ, à partir de $\psi = \frac{\pi}{2}$, et faisons, dans le résultat final, $\psi = \frac{\pi}{2}$. Le premier terme ne donne rien, le dernier non plus, car il ne contient $\cos\psi$ et $\sin\psi$ qu'au carré. Reste le second, qui donne

$$\Delta\delta = \frac{ev(b^2-a^2)\cos\varphi\sin i}{Va^2}\,\Delta\psi.$$

Faisons tourner la lame de 180° dans son plan. Les angles i et φ conservent les mêmes valeurs, $\Delta\psi$ change de

(1) MASCART, *Optique*, t. I, p. 59-60. J'ai rétabli dans la formule explicitement la vitesse dans le milieu qui entoure la lame, et la vitesse dans le vide, ce qui est nécessaire ici.

signe. La variation de la différence des chemins d'un cas à l'autre est donc $2\Delta\delta$.

C'est précisément ce que nous donne l'expérience précédente, si l'on admet que d'un cas à l'autre on n'a pas changé les différences de phase dues à la réflexion (ce qui est vrai, comme on le verra, pour la réflexion partielle).

Dans le cas d'une lame e' parallèle à l'axe, traversée normalement, on a, pour la différence des chemins,

$$e'(n_e - n_0);$$

ici, on peut prendre comme valeur suffisamment approchée, en faisant $b + a = 2V$,

$$2\Delta\delta = 4e\cos\varphi\sin i(n_e - n_0)\Delta\psi.$$

L'effet est celui d'une lame traversée normalement, d'épaisseur

$$e' = 0^{cm},00237.$$

On a donc, en identifiant,

$$4e\cos\varphi\sin i\Delta\psi = e' = 0,00237,$$
$$e = 0^{cm},1978,$$
$$i = 45°.$$
$$\varphi = 31°,15',$$

d'où $\Delta\psi$ égale, en nombre, 0,004955, ou, en angle, 17′2″.

Nous avons là un moyen de vérifier si une lame n'est pas rigoureusement parallèle à l'axe et de mesurer l'écart. Ce moyen est seulement trop compliqué. Il suppose l'emploi du prisme à liquide et une forme spéciale donnée à la lame; tout cela n'est pas pratique. On verra, après l'exposition de la méthode employée pour fixer l'orientation cristallographique de la lame, comment on est arrivé à un procédé simple et sensible pour cette vérification.

§ 6. — Détermination de l'orientation cristallographique de la lame par rapport au plan d'incidence.

Il s'agit de fixer l'orientation cristallographique de la lame.

Je supposerai que j'ai affaire à une lame uniaxe. Elle est parallèle à l'axe ou fait avec l'axe un angle connu. Elle est collée dans le prisme. Autour du cercle découpé dans la face hypoténuse est une graduation en degrés, de 0° à 90°, permettant de fixer approximativement l'angle de la section principale avec le plan d'incidence. Cette graduation permet de coller la lame sous un angle voisin d'une valeur donnée à l'avance. Il est clair qu'elle ne suffit pas.

Nous avons à mesurer l'angle de la section principale de la lame, c'est-à-dire du plan normal à la lame qui contient l'axe, et du plan des deux normales à la lame et à la face d'entrée du prisme. Cet angle doit être mesuré sur le prisme même, la lame étant en place telle qu'elle est dans l'expérience de mesure.

La mesure se fera ainsi : Le couvercle et la couronne cylindrique enlevés, on placera le prisme de façon que la lame cristalline soit rencontrée à 45° par le faisceau incident : la seule différence avec l'expérience définitive est que le prisme présente ici la lame de cristal en avant. En outre, le prisme est vide de liquide. Une partie de la lumière arrivée sur la lame, sous l'incidence de 45°, se réfléchit à la face d'entrée. Une autre partie pénètre, se réfléchit à la face intérieure et ressort. Le polariseur est vertical, l'analyseur horizontal. On a un phénomène déterminé au spectroscope.

Supposons que l'on puisse faire tourner tout le prisme de façon que la lame cristalline tourne simplement dans son plan. On la met d'abord dans une position telle que le faisceau incident qui la traverse aille ensuite rencontrer

normalement la face B. Le plan des normales à la face B et à la lame coïncide alors avec le plan d'incidence. La section principale de la lame fait un angle θ avec ce plan.

Quel que soit l'aspect observé au spectroscope, cet aspect redeviendra le même quand on aura fait tourner la lame de 2θ, de façon à amener la section principale dans une position symétrique de la position précédente par rapport au plan d'incidence. L'analyseur et le polariseur étant, en effet, symétriques par rapport à ce plan d'incidence horizontal, on n'a fait que changer tout l'appareil en son symétrique par rapport à ce plan.

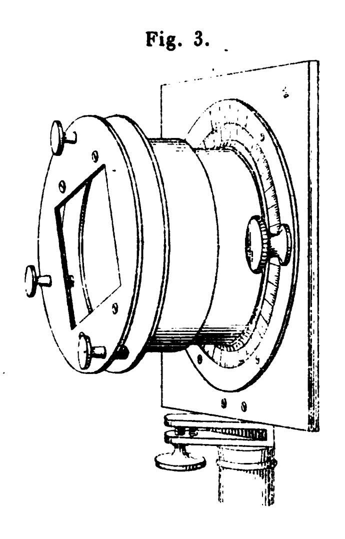
L'aspect du spectre est le suivant : La lumière réfléchie à la face d'entrée est presque totalement éteinte par l'analyseur qui est à angle droit avec le polariseur. La lumière qui entre, se réfléchit intérieurement et ressort, donnant lieu à des franges. Il y a, en général, un double système de franges, à une frange en étant associée une autre, voisine, et une seule des deux franges accouplées étant parfaitement noire. On pointera une série de ces franges noires dans la première position et l'on cherchera la seconde position qui les ramène à la même place.

L'appareil qui sert à cette mesure (*fig.* 3) est un cercle divisé, porté sur un pied vertical; ce cercle est divisé en 360 degrés et un vernier permet d'apprécier les 2'. En manœuvrant un bouton, on déplace, par rapport au vernier fixe, le cercle gradué qui tourne dans son plan, emportant une douille où l'on peut introduire une bonnette. Contre cette bonnette viendra s'appliquer un disque plan portant le prisme. C'est un disque circulaire percé au centre d'une large ouverture rectangulaire, autour de laquelle sont quatre petits trous correspondant à autant de trous de vis disposés sur la face hypoténuse du prisme. On visse ainsi le disque contre le prisme, la lame cristalline étant en avant et à découvert.

Il faut que la lame reste bien dans le même plan pen-

dant la durée de la rotation. Le disque plan qui s'applique contre la bonnette ne vient la toucher qu'en trois points. Trois vis à large tête et à longue tige traversent, en effet, le disque et viennent se visser en trois points sur le pourtour

Fig. 3.



de la bonnette; entre celle-ci et le disque est disposé un petit ressort à boudin entourant la tige de la vis et dont l'effet est d'écarter le disque dès qu'on dévisse. Le disque est fixé ainsi par l'intermédiaire de trois vis réglables.

On dispose l'appareil sur le banc d'optique, après la lentille L′. On emploie toujours le plus petit orifice et, en touchant à la lentille L′, on règle le faisceau incident normal à la lame cristalline, en amenant l'image réfléchie du trou lumineux à se superposer au trou lui-même. On manœuvre le bouton qui fait tourner le cercle gradué avec la bonnette. En général, l'image réfléchie se déplace et trace un cercle dans le plan du diaphragme. En touchant aux vis qui rattachent le disque à la bonnette, on peut déplacer cette image. On l'amène au centre du cercle et l'on ramène ce centre à coïncider avec le trou lumineux

en touchant à la lentille L'. Si l'on recommence à faire tourner le bouton, l'image réfléchie doit rester fixe. En fait, elle décrira un petit cercle beaucoup plus petit que tout à l'heure. On arrivera aisément, par quelques tâtonnements méthodiques, à une coïncidence rigoureuse et constante des images incidente et réfléchie. On est sûr alors que la rotation ne change pas le plan de la lame.

On tourne de 45° l'appareil autour d'un axe vertical. On s'arrange de façon à faire coïncider avec le trou lumineux son image par réflexion sur la face de verre B; on note la division du cercle en regard du zéro du vernier. On regarde au spectroscope, on pointe quelques bandes consécutives et, en laissant le réticule sur l'une d'elles, on tourne le bouton jusqu'à reproduire le même aspect du spectre et ramener, en particulier, une bande sous le réticule. Pour une bande donnée, on obtient la coïncidence pour différents azimuts : il est facile de choisir, parmi ceux-là, celui qui convient, soit par la considération des bandes voisines, soit en s'appuyant sur la première idée qu'on a de l'azimut à mesurer d'après la lecture directe de la graduation sur la face hypoténuse.

On obtient ainsi l'angle 2θ avec une erreur qui ne dépasse pas 2 minutes : θ est donc connu à la minute.

Afin d'éliminer les erreurs possibles sur la graduation et d'avoir, en tout cas, un contrôle, on tourne de 180° à partir de la position initiale. Le phénomène a alors changé : si, à partir de cette nouvelle position, on tourne de 2θ, on retrouve bien le même aspect qu'avant cette rotation de 2θ. Le contrôle de la première mesure est donc faisable dans tous les cas.

§ 7. — Vérification du parallélisme a l'axe d'une lame cristalline uniaxe.

C'est l'observation du changement d'aspect obtenu par une rotation de 180°, quand la lame, plongée dans l'air,

sert de miroir réflecteur placé entre deux nicols à angle droit (l'un dans le plan d'incidence, l'autre dans le plan perpendiculaire), qui permet de voir aisément à quel degré d'exactitude la lame est parallèle à l'axe.

On a pour une orientation quelconque une série de couples de bandes : les milieux brillants de deux franges consécutives paraissent former une succession régulière; les franges noires ont été déplacées de leur position régulière, les unes, les franges paires par exemple vers la droite, les franges impaires vers la gauche ([1]). La rotation de 180° laisse en place les milieux brillants, intervertit seulement les déviations des franges noires; les franges paires sont déviées vers la gauche, les impaires à droite. Deux franges de deux couples contigus se sont détachées de ces couples pour se rapprocher l'une de l'autre et constituer un nouveau couple à elles deux.

Donnons brièvement l'explication du phénomène observé.

Un rayon incident donne deux rayons réfractés; chacun de ceux-ci donne deux rayons réfléchis et l'on a, à la sortie, quatre rayons émergents tous parallèles, et faisant avec la normale à la face antérieure du cristal le même angle i que le rayon incident ([2]).

Les deux rayons réfractés auxquels donne naissance le rayon incident sont partiellement réfractés à l'autre face de la lame et les deux rayons émergents, parallèles au rayon incident, ont entre eux une différence de marche δ'.

Un rayon symétrique du premier rayon incident par rapport à la lame, tombant par conséquent sur la face postérieure, donnerait lieu de même à deux rayons émergents ayant l'un sur l'autre un retard δ''.

([1]) V. plus bas, p. 216.

([2]) Nous ne tiendrons pas compte de la lumière provenant de réflexions intérieures multiples.

Si la lame est parallèle à l'axe, on a

$$\delta'' = \delta'.$$

Des quatre rayons réfléchis intérieurement auxquels donne naissance le rayon incident unique, les deux rayons ordinaires auront l'un sur l'autre un retard δ', et de même les deux rayons extraordinaires, parce que l'un d'eux provient d'un rayon réfracté ordinaire, l'autre, d'un extraordinaire.

Entre les deux rayons réfléchis ordinaire et extraordinaire provenant d'un même rayon réfracté, existera au contraire un retard δ''.

D'après cela, si la vibration incidente est

$$e^{2i\pi\frac{t}{T}},$$

la vibration émergente peut se représenter par

$$\left(A + B'e^{-2i\pi\frac{\delta'}{\lambda}} + B''e^{-2i\pi\frac{\delta''}{\lambda}} + Ce^{-2i\pi\frac{\delta'+\delta''}{\lambda}}\right)e^{2i\pi\frac{t}{T}}.$$

L'intensité s'obtient par la formule connue : elle est ici

$$\begin{aligned} A^2 + B'^2 + B''^2 + C^2 + 2BB'\cos 2\pi\frac{\delta'-\delta''}{\lambda} & \\ + 2A\left(B'\cos 2\pi\frac{\delta'}{\lambda} + B''\cos 2\pi\frac{\delta''}{\lambda}\right) & \\ + 2C\left(B'\cos 2\pi\frac{\delta''}{\lambda} + B''\cos 2\pi\frac{\delta'}{\lambda}\right) & \\ + 2AC\cos 2\pi\frac{\delta'+\delta''}{\lambda}. & \end{aligned}$$

Nous avons un spectre : cherchons les positions des franges paires. Les valeurs de λ qui y correspondent s'obtiendront en écrivant que la fonction de λ qui représente l'amplitude est minimum. Cette fonction dépend de λ par l'intermédiaire de δ' et δ''. On peut admettre, à titre d'ap-

proximation très suffisante, que les coefficients A, B′, B″, C ne varient pas avec la couleur.

δ' et δ'' sont la même fonction de λ, à un coefficient numérique près. On peut écrire

$$\delta' = s'\varphi(\lambda),$$
$$\delta'' = s''\varphi(\lambda),$$

s' et s'' étant des constantes. La condition de maximum ou de minimum de la fonction est

$$(1)\quad \left\{\begin{aligned} & s'(AB'+CB'')\sin 2\pi\frac{\delta'}{\lambda} + s''(AB''+CB')\sin 2\pi\frac{\delta''}{\lambda} \\ & + (s'+s'')AC\sin 2\pi\frac{\delta'+\delta''}{\lambda} + (s'-s'')BB'\sin 2\pi\frac{\delta'-\delta''}{\lambda} = 0. \end{aligned}\right.$$

Le calcul des coefficients A, B′, B″, C est fort compliqué. Les valeurs de ces coefficients, en supposant nulle la biréfringence, sont

$$A = M(\cot i \cot\sigma + \cos 2\varepsilon),$$
$$B' = -2M\cos^2\varepsilon,$$
$$B'' = 2M\sin^2\varepsilon,$$
$$C = -M(\cot i \cot\sigma - \cos 2\varepsilon),$$

M étant une expression assez complexe qu'il est inutile d'écrire ici. ε est l'angle du plan de polarisation avec le plan d'incidence, i l'angle d'incidence dans l'air, σ l'angle d'incidence du rayon ordinaire à l'intérieur.

Plaçons-nous dans le cas particulier où $\varepsilon = 45°$. On verra tout à l'heure comment il est facile de réaliser ce cas pratiquement.

L'équation (1) devient

$$-2\cot i\cot\sigma\left(s'\sin 2\pi\frac{\delta'}{\lambda} - s''\sin 2\pi\frac{\delta''}{\lambda}\right)$$
$$-(s'+s'')\cot^2 i\cot^2\sigma\sin 2\pi\frac{\delta'+\delta''}{\lambda}$$
$$-(s'-s'')\sin 2\pi\frac{\delta'-\delta''}{\lambda} = 0.$$

Je vais négliger les termes en $s' - s''$. Cela revient à négliger $\delta' - \delta''$ vis-à-vis de $\delta' + \delta''$, mais, bien entendu, $\delta' - \delta''$ n'est pas à négliger quand il entre sous un symbole de fonction circulaire. $\delta' - \delta''$ est négligeable par rapport à $\delta' + \delta''$, mais $\sin \frac{\delta' - \delta''}{\lambda}$ ne l'est pas vis-à-vis de $\sin \frac{\delta' + \delta''}{\lambda}$. C'est là qu'est le point essentiel. C'est la valeur absolue de $\delta' - \delta''$ qui s'introduit sous le signe *sin*, et l'on verra qu'en effet la sensibilité de la méthode dépend de la grandeur absolue de cette quantité.

Je suppose donc $s' = s'' = s$, et il vient

$$\left(\sin 2\pi \frac{\delta'}{\lambda} - \sin 2\pi \frac{\delta''}{\lambda}\right) + \cot i \cot \sigma \sin 2\pi \frac{\delta' + \delta''}{\lambda} = 0,$$

ou

$$(2) \qquad 2 \sin \pi \frac{\delta' - \delta''}{\lambda} \cos \pi \frac{\delta' + \delta''}{\lambda} + 2 \cot i \cot \sigma \sin \pi \frac{\delta' + \delta''}{\lambda} \cos \pi \frac{\delta' + \delta'''}{\lambda} = 0.$$

Cette équation admet un premier groupe de racines

$$\cos \pi \frac{\delta' + \delta''}{\lambda} = 0.$$

Elles correspondent, en général, aux maxima de la fonction qui donne l'amplitude, c'est-à-dire aux maxima d'éclat.

Les minima, c'est-à-dire les positions des franges noires, correspondent à

$$\sin \pi \frac{\delta' - \delta''}{\lambda} + \cot i \cot \sigma \sin \pi \frac{\delta' + \delta''}{\lambda} = 0.$$

Construisons la courbe

$$(3) \qquad y = \sin \pi \frac{\delta' + \delta''}{\lambda},$$

δ' et δ'' sont des fonctions connues de λ. La courbe est une sorte de sinusoïde dont les boucles vont en s'élargissant;

et construisons maintenant la courbe

$$(4) \qquad y = -\operatorname{tang} i \operatorname{tang} \sigma \sin \pi \frac{\delta' - \delta''}{\lambda}.$$

Les abscisses des points de rencontre de ces deux courbes donneront les racines de l'équation (2) qui correspondent aux maxima de la fonction étudiée.

Dans la pratique, i se trouve égal à 45°, σ est l'angle de réfraction correspondant et est égal à 27°16′ pour le rayon ordinaire, pour la raie D, tang i tang σ est < 1 : la courbe (4) coupe donc toutes les sinuosités de la courbe (3) (¹).

$\frac{\delta' - \delta''}{\lambda}$ est petit, si l'angle de la lame avec l'axe est faible. Il faudra faire varier λ dans des limites fort étendues avant de faire varier $\frac{\delta' - \delta''}{\lambda}$ de 1, ou $\pi\frac{\delta' - \delta''}{\lambda}$ de π. Il arrivera même souvent que, pour tout le spectre visible, $\pi\frac{\delta' - \delta''}{\lambda}$ restera < 1, par suite $\sin\pi\frac{\delta' - \delta''}{\lambda}$ *garde un signe constant,* et la courbe (4) est figurée par une courbe toute au-dessous de l'axe des λ dans sa partie utile, et d'une courbure peu marquée.

Dans ces conditions, les racines de (2) vont par couples, deux racines conjuguées étant comprises entre les deux racines correspondantes de l'équation

$$\sin\pi\frac{\delta' + \delta''}{\lambda} = 0.$$

(¹) Le lecteur rétablira aisément la figure. La courbe sinueuse (3) coupe l'axe des abscisses en des points qui ne sont pas rigoureusement équidistants, mais qui sont à des distances qui vont régulièrement en croissant. On la coupe par la courbe (4), sensiblement rectiligne et toute au-dessus de l'axe des abscisses : elle ne rencontre que les sinuosités inférieures, et les points d'intersection sont associés par couples de deux. La courbe symétrique de (4), par rapport à l'axe des abscisses ne couperait que les boucles supérieures, et deux des nouveaux points d'intersection comprennent entre eux deux consécutifs des points d'intersection de (3) et (4) ou n'en comprennent aucun.

C'est précisément ce que nous a donné l'expérience. Étudions la lame I.

a.. { P vertical. A horizontal.			b.. { P horizontal. A vertical.		Variation.
α.........	20. 5,8		α_1......	19.45,4	$-10,4$
β.........	20.48,9		β_1......	21. 9,6	$+10,7$
Raie D....		21 48,4			
γ.........	22.13,0		γ_1......	22. 2,0	$-11,0$
δ.........	23. 6,4		δ_1......	23.16,9	$+10,5$
....	....	.. ....	....	....	......
α'........	28.33,1		α'_1......	28.19,0	$-14,1$
β'........	29.33,2		β'_1......	29.49,8	$+16,6$
Raie b_1...		30 29,0			
γ'........	31.15,2		γ'_1......	31. 0,9	$-14,3$
δ'........	32.19,1		δ'_1......	32.35,3	$+16,2$

Quand nous passons de a à b, nous changeons le signe de $\frac{\delta'-\delta''}{\lambda}$. Cela revient à prendre, au lieu de la courbe (4), la symétrique par rapport à l'axe des λ : le déplacement des franges, relativement aux positions normales, est *inverse*. Pour avoir l'inclinaison de l'axe, il faut déduire de ces nombres la valeur de $\delta' - \delta''$.

$\sin \pi \frac{\delta'+\delta''}{\lambda}$ prend la valeur o, pour le milieu de α' et α'_1, par exemple, et pour le milieu de β' et β'_1. Il est aisé d'en déduire les valeurs qu'il prend pour α'_1 et β'_1. L'argument est

$$\frac{15,3}{134} = 0,114$$

et

$$\pi \frac{\delta'+\delta''}{\lambda} = 20°31'.$$

On a donc

$$\sin 20°31' = -\operatorname{tang} i \operatorname{tang} \sigma \sin \pi \frac{\delta'-\delta''}{\lambda}.$$

Ici

$$i = 45°,$$
$$\sigma = 27°11'.$$

Il en résulte

$$\pi \frac{\delta' - \delta''}{\lambda} = 43^\circ 2'$$

et

$$\delta' - \delta'' = \lambda \frac{43}{180} = 0^{cm},0000124.$$

Soit $\Delta\psi$ l'angle de l'axe optique avec la lame ; δ' est la valeur correspondant à l'angle $+\Delta\psi$, δ'' à l'angle $-\Delta\psi$. On a donc

$$\delta' - \delta'' = 2\,\Delta\delta = 2e\,\frac{(b^2 - a^2)\cos\varphi \sin i}{a^2}\,\Delta\psi.$$

φ est l'angle de la section principale avec le plan d'incidence. Ici le plan de polarisation fait un angle de 45° avec le plan horizontal d'incidence. On a

$$\cot\varepsilon = \cos\sigma \cot\varphi.$$

Il est aisé d'en tirer φ, pour $\varepsilon = 45^\circ$; φ varie un peu avec la couleur. Pour b_1, on a

$$\varphi = 41^\circ 39'.$$

On en conclut

$$\Delta\psi = 17'.$$

Le calcul fait en partant des bandes voisines de la raie D nous eût conduit au même résultat.

On avait pour la valeur de l'argument $\frac{10,6}{107,3} = 0,099$,

$$\pi \frac{\delta' + \delta''}{\lambda} = 17^\circ 50',$$

$$\sigma = 27^\circ 16'$$

et

$$\delta' - \delta'' = 0,0000120.$$

Ce qui conduirait à une valeur égale à la précédente, à une demi-minute près.

Il importait de contrôler ce résultat, car les calculs qui ont conduit aux formules employées sont compliqués. Un

premier contrôle nous a été fourni par la comparaison des spectres obtenus par polarisation uniradiale et par analyse uniradiale ([1]).

Une vérification qui se rattache, d'ailleurs, à ce premier moyen de contrôle, va vous être fournie par l'étude du déplacement des bandes par rotation du polariseur réglé à peu près à l'azimut uniradial ([2]).

Quand l'incidente ordinaire est seule conservée, elle donne deux réfléchies, dont les amplitudes sont α et β, l'amplitude de la vibration incidente étant 1.

Si le réglage uniradial n'est pas parfait, à cette vibration incidente ordinaire s'ajoute une incidente extraordinaire d'amplitude très petite. Si l'angle que fait le polariseur avec l'azimut uniradial est très petit, l'amplitude de l'incidente ordinaire n'est pas sensiblement modifiée, elle reste 1 : l'amplitude de l'incidente extraordinaire est k, qui est une quantité petite.

Une incidente extraordinaire d'amplitude 1 donnerait deux réfléchies d'amplitudes α' et β'. On a, en vertu du principe du retour inverse,

$$\beta = \alpha'.$$

Avec les deux vibrations incidentes d'amplitudes 1 et k, on aura deux vibrations réfléchies ordinaires d'amplitudes α et $k\alpha'$, deux extraordinaires d'amplitudes β et $k\beta'$.

L'addition à la vibration α d'une autre vibration $k\alpha'$ qui a lieu suivant la même direction a pour effet de modifier sa phase. La variation de phase, à partir de la valeur qu'aurait la phase pour $k = 0$, est donnée par

$$\operatorname{tang} \omega = -\frac{k\alpha' \sin\chi}{\alpha},$$

([1]) *Voir* p. 180.
([2]) *Voir* p. 168, 173, etc.

χ étant le retard que présente $k\alpha'$ sur α, c'est-à-dire le retard relatif des vibrations réfléchies ordinaires provenant des deux incidentes, ordinaire et extraordinaire.

La vibration extraordinaire est de même retardée d'une variation de phase ω' donnée par

$$\tang \omega = -\frac{k\beta' \sin\chi'}{\beta}.$$

Or on a $\chi' = \chi$, pourvu que la réflexion se fasse sur un milieu *non absorbant,* qu'elle soit partielle ou totale.

Donc

$$(1) \qquad \tang(\omega' - \omega) = k \sin\chi \left(\frac{\alpha'}{\alpha} - \frac{\beta'}{\beta}\right) \text{ (1)}.$$

Nous négligeons les quantités de l'ordre du carré de k.

$\omega' - \omega$, variation de la différence de phase par le déréglage du polariseur à partir de l'azimut uniradial nous est donné par le déplacement d'une frange noire.

$\frac{\alpha'}{\alpha} - \frac{\beta'}{\beta}$ est donné par l'observation des azimuts d'extinction.

k, rapport de l'amplitude de l'extraordinaire incidente à l'ordinaire, est la tangente de l'angle dont on a tourné le polariseur à partir de l'azimut uniradial.

La formule permet donc le calcul de χ.

En vertu du principe du retour inverse, $\sin\chi$ est nul dans le cas d'une lame parallèle aux points où l'on a des franges noires. Dans ce cas, pas de déplacement pour une rotation très petite du polariseur à partir de l'azimut uniradial.

Dans le cas d'une lame quelconque, χ varie d'une fa-

---

(1) Si l'on avait $\chi' = \chi + 180°$ (l'égalité des retards χ et χ' peut n'être vraie qu'à 180° près), il n'y aurait qu'à changer un signe, l'on aurait $\frac{\alpha'}{\alpha} + \frac{\beta'}{\beta}$ au lieu de $\frac{\alpha'}{\alpha} - \frac{\beta'}{\beta}$.

çon plus ou moins compliquée d'un point à l'autre du spectre. Mais, dans le cas d'un très petit défaut d'orientation de la lame par rapport à l'axe optique, les valeurs de χ aux points où il y a des franges noires, sans être nulles, varient lentement et régulièrement quand on passe d'une frange noire à la suivante.

Voici les valeurs observées de $\omega' - \omega$ pour les raies du spectre C, D, E, F, dans un cas que nous avons déjà étudié (p. 173).

Ces valeurs correspondent à une rotation de 5° donnée du polariseur. Les valeurs $\omega' - \omega$ sont calculées en divisant les déplacements Δ par la distance de deux franges noires consécutives.

F	0,017
E	0,024
D	0,033
C	0,041

Pour 5°, $k = \text{tang } 5° = 0,087$.

L'angle des deux azimuts d'extinction de l'analyseur est

$$133° - 82° = 51°.$$

$\frac{\alpha'}{\alpha}$ est la tangente de la moitié de cet angle

$$\frac{\alpha'}{\alpha} = \text{tang } 25° 30'$$

et

$$\frac{\beta'}{\beta} = \cot 25° 30',$$

$$\frac{\alpha'}{\alpha} - \frac{\beta'}{\beta} = 1,62.$$

On en conclut pour C

$$\chi = 129°$$

ou en parties de la circonférence

$$\chi = 0,70,$$

et pour F

$$\chi = 163^\circ$$

ou

$$\chi = 0{,}91.$$

La comparaison de ces valeurs avec celles qui ont été obtenues directement par la comparaison des deux spectres par polarisation uniradiale et par analyse uniradiale (p. 178), montre que la concordance est satisfaisante.

Des valeurs de χ pour des longueurs d'onde déterminées, l'on déduirait $\Delta\psi$ par le calcul de la page 180 [1].

La méthode proposée pour vérifier une lame parallèle donne donc des résultats concordants avec les autres méthodes que j'ai eu l'occasion d'appliquer.

Voici le mode opératoire :

On a deux nicols et un spectroscope. On reçoit les rayons d'une source lumineuse intense sur le premier nicol. On met à la suite, par exemple, un prisme de verre

---

[1] La formule (1), d'où l'on déduit χ, permet de se rendre compte des particularités signalées plus haut. Les rotations de même sens, à partir des deux azimuts de polarisation uniradiale, s'expliquent par le fait que l'on substitue au binôme $\frac{\alpha'}{\alpha} - \frac{\beta'}{\beta}$ le binôme $\frac{\alpha}{\alpha'} - \frac{\beta}{\beta'}$, qui est de signe contraire, et qu'on change en même temps le signe de k pour une rotation de même sens.

Les rotations en sens inverse, quand on renverse les rôles du polariseur et de l'analyseur, s'expliquent par le changement de signe de $\sin\chi$.

On a toujours eu, par réflexion sur l'alcool, des déviations beaucoup plus petites en déréglant le polariseur uniradial qu'on n'en a eu par réflexion sur l'air. L'incidence de 45° est assez voisine de l'incidence de polarisation complète sur l'alcool, et l'on a vu que pour cette incidence

$$\frac{\alpha}{\alpha'} - \frac{\beta}{\beta'} = 0. \qquad \text{(page 130).}$$

La quantité $\frac{\alpha}{\alpha'} - \frac{\beta}{\beta'}$ a une faible valeur tant qu'on est voisin de l'incidence de polarisation.

à réflexion totale, qui renvoie les rayons sur le second nicol, dans une direction perpendiculaire. On commence par régler les deux nicols de façon à avoir l'extinction absolue. Un des nicols a alors son plan de polarisation dans le plan d'incidence, et l'autre dans le plan perpendiculaire. On enlève le prisme à réflexion totale que l'on remplace par la lame à étudier, disposée verticalement, de manière à réfléchir la lumière vers le second nicol et le spectroscope. Pour l'orienter de façon que le plan de polarisation soit à 45° du plan d'incidence, il suffira de tourner de 45° le polariseur et de placer derrière la lame, sur le chemin des rayons transmis, un nicol primitivement mis à l'extinction avec le polariseur. On tournera la lame jusqu'à ramener l'extinction, puis on observera au spectroscope, après avoir rétabli le polariseur dans l'azimut primitif. Il pourra arriver qu'on s'aperçoive immédiatement du non-parallélisme, les bandes formant des groupes de deux nettement séparés. Dans le cas contraire, on pointe avec soin une frange et l'on regarde si elle est toujours sous le réticule, quand on a tourné polariseur et analyseur de 90°. On mesurera successivement, dans les deux cas, la distance de deux franges consécutives : elle varie, d'un cas à l'autre, du double du déplacement d'une frange. Le calcul se fera ensuite, s'il y a lieu, comme on l'a fait plus haut. La sensibilité est proportionnelle à l'épaisseur de la lame, mais dans certaines limites seulement, car pour une épaisseur trop grande la distance de deux franges consécutives serait trop faible pour permettre une mesure facile. La sensibilité serait encore augmentée en plongeant le tout dans du sulfure de carbone, car on change la valeur de σ [1], mais on a, dans ce cas, moins de clarté. On peut obtenir, même avec une lame donnée, un déplacement plus appréciable, en orien-

---

(1) *Voir* p. 187 et 191.

tant la lame de façon que son axe se rapproche du plan d'incidence. Les franges vont encore par couples de deux, mais le calcul est beaucoup plus complexe. La méthode n'en sera pas moins à recommander pour contrôler le parallélisme, car, quel que soit le phénomène observé, si l'on alterne le polariseur et l'analyseur, le principe du retour inverse montre qu'on devrait avoir encore le même aspect, dans le cas où la lame serait parfaitement parallèle.

Pour apprécier la sensibilité de la méthode, donnons encore l'exemple d'une lame de quartz de $1^{mm},519$ d'épaisseur, mieux taillée que la précédente.

Collée dans le prisme de façon que la section principale fasse un angle de $53°14'$ avec le plan d'incidence, elle donne lieu, par polarisation uniradiale et par analyse uniradiale, à deux spectres différents :

P uniradial.	A uniradial.
17.32,1	17.28,5
19.36,1	19.32,0
21.45,0	21.42,0
24. 9,9	24. 5,2

D............ 24.11,8

$t = 21°$.

Le calcul précédent nous conduit à une inclinaison de l'axe de $2'35''$.

Étudions cette même lame par réflexion entre les nicols croisés horizontal et vertical; et orientons la lame de façon que le plan de polarisation soit à 45° du plan d'incidence. Il n'y a plus maintenant, d'une façon visible, une série de groupes de deux franges; la succession des franges ne paraît pas irrégulière à première vue, mais, si l'on tourne les deux nicols de 90°, on voit un déplacement des franges, et la distance de deux franges consécutives augmente ou diminue, suivant la parité. Deux franges comprenant D

occupaient les positions

$$23.40{,}0 \qquad 25.3{,}8$$

elles occupent à présent les positions

$$23.41{,}6 \qquad 25.1{,}8 \text{ (}^1\text{)}$$

On déduit de là

$$\pi \frac{\delta' + \delta''}{\lambda} = 2°31' = 0{,}014,$$

d'où

$$\pi \frac{\delta' - \delta''}{\lambda} = 4°53',$$

et finalement

$$\Delta\psi = 2'50''.$$

On a un défaut d'orientation de $2'30''$ à $3'$. La distance de deux franges consécutives dans l'expérience faite à l'air varie de $3^{\text{div}},6$ d'un cas à l'autre; le $\frac{1}{6}$ de cette quantité serait appréciable, étant donnée la possibilité de comparer les pointés d'une série de franges du spectre dans un cas et dans l'autre. Ainsi l'on reconnaîtrait *un défaut d'orientation de* $0'30''$ (²).

(¹) La simple étude de la succession des franges dans un seul des deux cas permettrait de reconnaître le défaut d'orientation.

Par exemple, avec la succession

Positions	Intervalles
23.40,0	
	63,8
25. 3,8	
	62,5
26.16,3	
	66,4
27.33,7	
	64,1
28.47,8	

on voit que les intervalles pairs sont trop faibles. C'est donc qu'il y a une raison qui a resserré ces intervalles au profit des autres. La demi-différence entre un intervalle et la moyenne des deux qui le comprennent donne la mesure du déplacement; mais il est toujours plus simple d'opérer par retour inverse, ce qu'on réalise par la double rotation.

(²) Le procédé indiqué incidemment par M. Macé de Lépinay [*Sur la double réfraction du quartz* (*Annales de la Faculté des Sciences*

ÉTUDE SUR LA RÉFLEXION CRISTALLINE INTERNE;

PAR M. B. BRUNHES.

RÉSULTATS.

§ I. — CAS PARTICULIER DE RÉFLEXION UNIRADIALE.

A côté du cas général de la double réflexion, nous avons vu qu'il y a des cas particuliers où l'on a réflexion simple (¹). L'un de ces cas est celui où les deux rayons incidents ne donnent chacun qu'un rayon réfléchi. On le réalise, par exemple, avec une lame uniaxe perpendiculaire à l'axe optique; l'incident ordinaire ne donne qu'un réfléchi ordinaire et l'extraordinaire qu'un extraordinaire (²).

On a collé dans le prisme à liquide une lame de quartz perpendiculaire de 2^{mm}, et l'on a comparé les spectres obtenus par réflexion sur l'alcool, sur le sulfure de carbone et sur l'air.

Il y a lieu de vérifier d'abord ce fait de la réflexion uniradiale *pour chacun des deux rayons incidents*. Pour le polariseur à 175° et l'analyseur à 255° (³) on a extinction totale et de même pour le polariseur à 85° et l'analyseur à 165°. Pour ces deux azimuts du polariseur, il n'est pas possible d'obtenir de spectre cannelé.

Au contraire, si l'on donne au polariseur une orientation

de Marseille, n° 1)] exige un réglage un peu délicat et un expérimentateur habile. L'expérience qui est indiquée ici permet de voir *immédiatement* des erreurs de 10', qui sont *énormes;* et avec un peu plus de soin, de reconnaître des erreurs de moins de 1'.

(¹) *Voir* p. 138.

(²) Les rayons incidents et réfléchis font toujours des angles de 45 environ avec l'axe, la polarisation rotatoire n'intervient pas.

(³) Azimuts toujours comptés à partir d'un zéro arbitraire.

quelconque, on a pour deux azimuts de l'analyseur, symétriques de l'azimut d'extinction, des franges noires. Les spectres obtenus pour ces deux azimuts ont leurs franges qui alternent. L'écartement des franges correspond à la traversée d'une lame d'épaisseur double.

Par réflexion sur l'alcool, on a des franges noires, avec $P = 135°$, par exemple, pour $A = 240°$ et pour $A = 270°$. Par réflexion sur le sulfure de carbone, on a des franges noires, pour le même azimut de polarisation, pour $A = 235°$ et pour $A = 275°$. Les azimuts 240° et 235° sont *dans un même quadrant*.

Dans le cas d'une incidence de 45°, on observe que les spectres obtenus par réflexion sur l'alcool et sur le sulfure de carbone, pour des azimuts de l'analyseur situés dans un même quadrant, sont alternés. Les spectres correspondant à des azimuts situés dans des quadrants différents coïncident.

Je pointe successivement les bandes de l'un des spectres, puis celles de l'autre, et je reviens au premier.

$P = 135.$

Alcool $A = 240.$	Sulfure de carbone. $A = 275.$	Alcool. $A = 240.$
	Raie D_2... 20. 3,4	
19. 4,7	19. 4,9	19. 4,9
20.28,2	20.27,7	20.27,9
22. 0,3	22. 0,1	22.49,8
23.26,5	23.26,9	23.26,6
25. 4,0	25. 4,6	24. 4,4
26.32,6	26.32,5	26.32,9
28.12,7	28.12,4	28.12,5
29.48,0	29.47,9	29.47,1
	Raie b_1... 29.49,8	

Les différences, en passant de l'alcool au sulfure de carbone, sont de même ordre que les différences entre les

nombres relatifs à la même bande pointée dans deux mesures successives. Elles ne dépassent généralement pas une demi-division, ce qui fait $\frac{1}{150}$ de longueur d'onde. De plus, elles n'ont rien de systématique.

La mesure, répétée en faisant varier l'orientation du polariseur, en passant aux spectres complémentaires, a donné le même résultat.

Ainsi, la différence des retards du réfléchi ordinaire sur l'incident ordinaire et du réfléchi extraordinaire sur l'incident extraordinaire varie de 180° quand on passe de l'alcool au sulfure de carbone.

On a choisi l'alcool et le sulfure de carbone pour avoir un corps transparent moins réfringent que le quartz, et un corps plus réfringent.

Que devient le résultat précédent quand on change l'incidence? Pour le voir, on n'a qu'à faire tourner le pied qui porte le prisme à liquide et qui est muni d'un index mobile sur un cercle divisé. Quand le faisceau incident était bien normal à la face d'entrée, l'index était à la division $+7°$. Tournons-le d'un angle assez notable, de manière à diminuer l'incidence. Il faut naturellement déplacer le spectroscope pour recevoir le nouveau faisceau réfléchi. L'index est à la division $+31°$. L'incidence sur la face d'entrée du prisme est devenue 24°, l'incidence sur la face antérieure du cristal est devenue $44°55' - x$, x étant donné par

$$\frac{\sin x}{\sin 24°} = \frac{1}{\nu},$$

ν indice du liquide du prisme; et l'on a vu ([1]) comment on peut déduire de l'incidence sur cette face antérieure l'incidence du rayon ordinaire sur la face postérieure, laquelle est, du reste, toujours peu différente de la première.

Les spectres par réflexion sur l'alcool et sur le sulfure

([1]) *Voir* p. 159.

de carbone ont ici leurs bandes en coïncidence quand on prend les azimuts de l'analyseur situés dans le même quadrant.

Si l'on opère sous une incidence obtuse, de manière à avoir dans la réflexion interne une incidence notablement supérieure à 45°, on obtient le même résultat : spectres coïncidants, bandes dans le prolongement les unes des autres. C'est ce qui a été observé avec l'index à —8°.

La première position, intermédiaire entre les deux autres, donne donc un résultat différent de ces deux autres. C'est que, quand on passe de cette première position à l'une des autres, on traverse l'incidence principale relative soit à la réflexion sur l'alcool, soit à la réflexion sur le sulfure de carbone.

Pour ces incidences, qui correspondent aux positions +13°20′ et +4°45′ de l'index, on observe, en effet, que le rayon réfléchi extraordinaire disparaît et, si le polariseur est orienté dans le plan d'incidence, il y a extinction par réflexion : on observe l'extinction à l'œil nu, sans spectroscope. Il y a extinction par réflexion sur l'alcool quand l'index est à +13°30′, par réflexion sur le sulfure de carbone quand il est à +4°45′.

Quand on traverse l'incidence principale, la phase du rayon réfléchi polarisé perpendiculairement au plan d'incidence varie donc de 180°, comme dans le cas des corps isotropes. La phase absolue n'intervient ici en aucune façon; la réflexion sous une incidence, je ne dis pas normale, mais très peu oblique, donne les mêmes résultats au point de vue des phases, sur un milieu transparent, qu'il soit plus réfringent ou moins réfringent que le cristal, et l'on ne trouve alternance des bandes que quand on a traversé une incidence principale. Si l'on traverse l'autre incidence principale et qu'on n'ait pas atteint l'angle limite pour l'autre milieu, de nouveau les spectres seront concordants. C'est ce que m'a donné l'expérience.

Reste à savoir ce qui arrive quand la réflexion devient totale. J'ai opéré avec l'alcool et l'air sous l'incidence de 45° environ, à la température de 21° 5'. L'incidence exacte est

Pour D............. 44° 20'
Pour F............. 44° 55'

Les bandes par réflexion sur l'alcool étaient bien exactement à la même place que précédemment; on a pour la réflexion sur l'air :

19. 9,9	+5,2
20.33,6	+5,4
22. 6,1	+5,8
23.31,8	+5,3
25.10,0	+6,0
26.39,1	+6,5
28.20,5	+7,8
29.54,4	+6,4

Reprenant plus spécialement la mesure de la distance de deux bandes correspondantes dans les deux spectres, d'abord dans le voisinage de la raie D, puis dans le voisinage de la raie F, je trouve, dans le premier cas, 5,3 et, dans le second, 6,5.

L'application des formules donnant ϖ_3 en fonction de ϖ_1 et ϖ_4 en fonction de ϖ_2 [1] montre que le retard de ϖ_3 sur ϖ_1 est donné par

$$\operatorname{tang} \chi_{31} = \frac{\sqrt{k^2 - 1}}{k} \cot \sigma,$$

en négligeant l'angle de conjugaison δ de l'onde extraordinaire en présence de l'unité.

De même

$$\operatorname{tang} \chi_{42} = -\frac{\sqrt{k^2 - 1}}{k} \cot \sigma.$$

Dans le cas de la réflexion partielle, et pour une cou-

---

[1] *Voir* p. 120 et 138.

leur déterminée, la différence de phase entre les deux vibrations ordinaire et extraordinaire qui sortent est déterminée, et $\psi_{31} = \psi_{42} = 0$ (ou $180°$); dans le cas où la réflexion est totale, cette différence de phase augmente de

$$\psi_{42} - \psi_{31} = 2 \operatorname{arc\,tang} \left(\frac{\sqrt{k^2 - 1}}{k} \cot \sigma \right).$$

Dans les conditions actuelles, le calcul donne pour D : $27° 32'$, ou, en réduisant en fractions de la circonférence, $\frac{27° 32'}{360°} = 0,076$.

Pour F, on a $29° 31'$ ou 0,082.

Les valeurs expérimentales étaient, d'après les nombres précédents,

D...........	0,072
F...........	0,077

Ces valeurs sont exactes à moins de $\frac{1}{100}$; elles concordent bien, à ce degré d'exactitude, avec les valeurs calculées.

§ 2. — Double réflexion. — Réflexion partielle.

Je me suis proposé simplement de comparer la réflexion partielle sur des corps d'indices différents, en particulier, sur des liquides plus réfringents et moins réfringents que le cristal.

L'expérience ne nous donnera point de changement absolu de phase; elle permettra seulement de comparer les différences de phases dans différents cas.

On a trouvé que, *dans tous les cas où il y a réflexion partielle pour les deux compartiments, les deux spectres ont leurs franges aux mêmes places*. Suivant les cas, les spectres sont concordants ou alternés.

Citons, par exemple, les nombres obtenus avec une lame oblique à l'axe (angle avec l'axe $51° 25'$) collée sous un azimut de $41° 11'$, quand la réflexion se fait pour un

compartiment sur l'alcool, pour l'autre sur le sulfure de carbone. La première colonne donne les pointés des bandes du spectre obtenu avec l'alcool, la seconde avec le sulfure. La troisième renferme des nombres obtenus en pointant de nouveau sur l'alcool : elle sert de contrôle pour apprécier le degré d'exactitude de la mesure.

$A = 110°50'$.

Alcool P = 59°.	CS^2 P = 66°,26'.	Alcool P = 59°.
21.10,1	21.10,4	21. 9,9
22.28,9	22,28,6	22.28,6
23.48,4	23.48,4	23.48,9
25.19,6	25.19,1	25.18,9
26.42,0	26.42,2	26.42,5
28.17,4	28.16,9	28.16,9
30.10,4	30.10,0	30.10,5

Inutile de multiplier les exemples. On a opéré de la même façon dans chaque série de mesures.

Il est intéressant d'étudier dans quels cas le passage d'un des azimuts de polarisation uniradiale à l'autre change la différence de phase de 180°, et de voir quels phénomènes se présentent sous l'incidence de polarisation et sous l'incidence particulière de réflexion uniradiale.

Pour cela, on se servira de la graduation de la plate-forme qui porte le prisme à liquide ([1]). Quand la lumière tombe normalement, l'index est à 59°. L'incidence sur la face B est alors o ([2]). Les deux spectres n'alternent pas.

([1]) J'ai, depuis, disposé un appareil de M. Desains permettant des mesures goniométriques à la minute près, à la place de cette plate-forme qui donne le demi-degré seulement. Malheureusement, je n'ai guère eu l'occasion d'utiliser la nouvelle disposition, la période où l'on peut avoir du soleil ayant fini assez brusquement en octobre 1892.

([2]) On a eu soin de régler les vis de la tablette qui supporte directement le prisme à liquide, de façon qu'une rotation de la colonne qui le supporte maintienne l'arête du prisme perpendiculaire au faisceau lumineux.

Les azimuts du polariseur qui donnent des franges bien noires sont

$$A = 175^\circ \left\{ \begin{array}{l} P_1 = 260^\circ, \\ P_2 = 287^\circ. \end{array} \right.$$

$$A' = 85^\circ \left\{ \begin{array}{l} P'_1 = 242^\circ, \\ P'_2 = 308^\circ. \end{array} \right.$$

La combinaison (A, P_1) donne les mêmes bandes que la combinaison (A', P'_1). Les combinaisons (A, P_2) (A', P'_2) donnent le système complémentaire.

Déplaçons la plate-forme, dans un sens tel que l'on augmente l'incidence σ.

Pour la plate-forme à 64°, il n'y a pas alternance quand on passe d'un des azimuts à l'autre. On remarque seulement que les positions P_1 et P_2 correspondant au premier azimut d'analyse A sont très voisines.

Pour l'index à 67°, on aperçoit déjà l'alternance. Les deux azimuts d'analyse donnent des systèmes complémentaires.

Enfin pour 71° on a encore alternance, et les spectres correspondant aux deux azimuts deviennent très nets.

Entre 64° et 67°, pour une position de l'index voisine de 65°, *il n'est pas possible de trouver des franges pour l'un des deux azimuts de l'analyseur*. L'un des rayons subit la réflexion uniradiale. Cette position de l'index correspond à un angle d'incidence intérieure pour le rayon ordinaire égal à 48° 30′ environ, à un angle d'émergence dans l'alcool égal à 60° 20′, et l'on peut ainsi vérifier l'équation, précédemment établie,

$$\cos(\sigma - i) + \cot^2 \varepsilon \cos(\sigma + i) = 0.$$

Si l'on tourne encore la plate-forme dans le même sens, on arrive à un angle pour lequel il y a réflexion totale sur l'alcool. Alors, comme on le verra pour la réflexion sur l'air, il y a toujours alternance quand on passe d'un des azimuts à l'autre.

Au contraire, si l'on déplace la plate-forme en deçà de la

position d'incidence normale sur la face B de manière à rendre l'incidence inférieure à 45°, on arrive à *l'incidence de polarisation.*

Amenons l'index à la division 52° 30′, c'est-à-dire à 6° 30′ de la division qui correspond à l'incidence normale. Nous avons vu précédemment que c'est bien alors l'incidence de polarisation sur l'alcool. Les valeurs de l'incidence et de l'émergence sont en effet

$$\sigma = 40^\circ 45',$$
$$i = 49^\circ 15'.$$

Il ne semble pas qu'on ait là rien de particulier.

La réflexion sur l'alcool et la réflexion sur l'eau donnent des spectres exactement coïncidents, et le passage par cette valeur de l'incidence n'est signalé par aucun phénomène analogue à ce que l'on observe pour les milieux isotropes quand on traverse l'incidence principale.

Ce qui caractérise l'incidence de polarisation, c'est que les deux polarisations uniradiales donnent lieu exactement aux mêmes spectres. Le polariseur étant réglé dans un des azimuts uniradiaux, on tourne l'analyseur de façon à avoir des bandes noires. *Quand on est sous l'incidence de polarisation, l'analyseur ainsi réglé reste réglé* si l'on amène le polariseur à l'autre azimut uniradial.

Il y a plus : si l'on donne au polariseur une orientation quelconque, l'analyseur restant réglé, on a toujours des bandes noires immobiles. Une dernière expérience restait à faire, supprimer le polariseur. J'ai observé en effet que la lumière naturelle, tombant dans ces conditions sur le prisme, donnait, pour deux positions de l'analyseur, des franges parfaitement noires.

En vertu du principe du retour inverse, on peut transporter l'analyseur réglé ainsi à la place du polariseur, la face tournée vers le prisme restant la même ; on a encore des bandes noires, déplacées par rapport aux précédentes

d'une quantité qui tient au défaut d'orientation de la lame parallèle.

La lumière naturelle est ainsi complètement polarisée; un seul des deux appareils, polariseur ou analyseur, est nécessaire : on ne peut d'ailleurs les supprimer à la fois [1].

Dans le voisinage de cette incidence, la lumière naturelle est partiellement polarisée par la réflexion, et encore sous l'incidence de 45°, lorsque la lumière tombe normalement sur la face B du prisme, on a par réflexion sur l'alcool ou sur l'eau des franges très visibles en supprimant le polariseur.

La différence avec la réflexion entre milieux isotropes apparaît ici nettement : sous l'incidence de polarisation, on a encore cette propriété d'obtenir de la lumière totalement polarisée en partant de la lumière naturelle. Mais on n'a plus, en traversant cette incidence, une variation brusque de phase pour un des rayons réfléchis. Ce phénomène se produit pour une autre incidence, variable avec l'orientation cristallographique, pour *l'incidence singulière de réflexion uniradiale*. C'est en la traversant qu'on aurait un phénomène analogue à celui que présente le passage par l'incidence principale.

C'est que, dans la réflexion cristalline, on n'est plus maître de décomposer arbitrairement par la pensée la vibration incidente ou réfléchie en deux vibrations polarisées dans le plan d'incidence et dans le plan perpendiculaire : il y a décomposition réelle du mouvement lumineux réfléchi en deux mouvements propagés suivant deux rayons différents ; et la décomposition idéale en deux rayons polarisés dans les deux azimuts principaux n'est pas du tout la décomposition réelle que la nature nous fournit.

---

[1] Cependant, si l'on supprime l'analyseur, on peut encore voir dans le spectre des franges noires faiblement dessinées, à cause de la polarisation par la réfraction à travers les prismes du spectroscope.

§ 3. — Réflexion totale. Égalité des différences de phase pour les azimuts conjugués.

On a vu plus haut [1] que la tangente de la différence de phase entre les rayons 3 et 4 provenant d'un rayon incident 1 a la même valeur que la tangente relative aux rayons provenant du rayon incident 2. Ces rayons 1 et 2 sont les rayons conjugués, donnant lieu aux mêmes directions de rayons réfléchis et produits par un même rayon incident extérieur, tombant sur une surface parallèle à la face réfléchissante.

Ayant un spectre provenant d'un rayon incident polarisé dans un des azimuts uniradiaux, on passera à l'autre azimut uniradial en tournant le polariseur de 90°; en tournant convenablement l'analyseur, on devra retrouver le même spectre.

L'expérience n'est pas aussi simple, à cause de la difficulté d'orienter le polariseur dans un azimut uniradial, principalement dans le cas où il y a réflexion totale.

Comparons les deux systèmes de franges par réflexion totale sur l'air, dans un cas déterminé (lame I, $\theta = 28^\circ 30'$) pour $P = 158^\circ$ et $P = -112^\circ$.

P = 158°.		P = −112°.	
1.4 2.31,6 4.10,6	1.45,9 3.21,5	1.3,2 2.29,2 4.8,2	1.47 3.24,4

Il y a déplacement d'un des systèmes de franges noires, mais il y a déplacement exactement égal et inverse du

[1] *Voir* p. 121.

système complémentaire. C'est ce qu'on obtiendrait en passant d'un azimut à un azimut voisin. On obtient, avec la même lame, pour P = 167° :

1. 5	1.44
3. 2,1	3.20,7
4.11,6	

Dans les cas où il y a, non plus déviation constante dans un même sens des franges d'un système par une rotation donnée du polariseur, mais déviation variant d'une frange à l'autre et changeant de signe, comme c'est le cas pour une lame oblique (sin χ varie en effet rapidement d'un point à l'autre du spectre) [1], on pourra se contenter d'observer un des systèmes de franges pour une position voisine de l'azimut uniradial et passer tout de suite au système obtenu pour une position voisine du second azimut uniradial.

Comme exemple, voici ce qui a été obtenu avec une lame dont l'axe fait 51°48′ avec la normale à la lame, et qui est collée à 41°11′. La réflexion se fait pour l'air sous l'incidence de 45°.

A = 106°. P = 129°.	A = 110°. P = 129°.	A = 19°. P = 34°.	A = 20°. P = 34°.
11.18,6	18	18,5	18
12.36,8	39,1	37	37
14. 9	9	8	8,2
15.31,4	29	31	30,6
17. 3,7	5	5,1	3,6

Opérant par polarisation uniradiale au lieu d'opérer par analyse uniradiale, on a, avec la même lame :

---

(1) *Voir* p. 193.

P = 101°.		P = 11°.	
A = 134°.	A = − 102°.	A = − 131°.	P = − 8°.
12. 8 17.36,8	14.22,9	12. 8 17.35,2	14.24,4 (¹)

On a observé le fait de la même façon dans chaque série de mesures.

J'ai tenu à faire porter l'expérience sur un cristal à deux axes, car la démonstration du fait est absolument générale, et s'il y a dans les uniaxes des simplifications qui allègent les formules, la démonstration en est tout à fait indépendante.

Je me suis servi d'une lame de topaze de 1ᵐᵐ d'épaisseur, perpendiculaire à la bissectrice aiguë, et qui m'a été prêtée par M. Werlein. Je ne pouvais songer à faire tailler une lame aussi étendue que les lames de quartz circulaires employées habituellement; d'autre part, je ne voulais faire d'autre mesure que l'observation de la réflexion totale sur l'air. J'ai simplement collé la lame de topaze avec un peu de baume de Canada contre la face hypoténuse d'un prisme rectangle à réflexion totale, qui est en verre. J'ai eu soin, tant que le baume était encore pâteux, de donner à la lame une légère inclinaison par rapport à la face du prisme, afin de recevoir la lumière réfléchie sur la face postérieure de la topaze dans une direction différente de la lumière réfléchie sur la face du prisme; il ne restera comme lumière parasite que celle que réfléchit la surface de la topaze en contact avec le baume; étant donnée la faible différence des indices, elle est très faible. La lame de topaze est collée de façon que le plan des axes ne coïncide pas avec le plan d'incidence; ce qui met à l'abri des phénomènes particuliers que présenterait la réflexion dans des directions voisines des

(¹) Sur la grande différence entre la distance de deux bandes consécutives, d'un cas à l'autre (*voir* plus bas, p. 238 à 240).

axes. La polarisation et l'analyse uniradiale donneront le même phénomène, car il y a symétrie de la lame autour d'un axe binaire normal, qui n'est autre que la bissectrice aiguë.

A = 218°.		A = 308°.	
P = 198°.	P = 241°.	P = 99°.	P = 174°.
	7.22		7.23
11.11	14.42	11.11,5	14.43
18.44,3	21. 3,5	18.42,5	21. 2,2

La démonstration très précise de l'égalité des différences de phases pour les azimuts conjugués, dans le cas de la réflexion totale, résulte de l'égalité des valeurs obtenues pour le retard relatif quand on compare un spectre par réflexion totale à un spectre correspondant par réflexion partielle, et qu'on fait cette comparaison successivement pour les deux azimuts conjugués (*voir* plus bas, p. 222 à 224, et 237).

§ 4. — Réflexion métallique. En quoi elle diffère de la réflexion totale.

L'égalité des différences de phases pour les azimuts conjugués dans la réflexion totale a été démontrée, en se fondant sur ce que le sinus de l'angle de réfraction dans ce cas est une quantité réelle, > 1 ; et ses autres lignes trigonométriques, par suite, sont des quantités *purement imaginaires* (1). La démonstration ne saurait s'appliquer à la réflexion sur un milieu absorbant, car, dans ce cas, on est conduit à introduire pour les lignes trigonométriques de l'angle d'émergence des quantités *complexes* et non plus des quantités purement imaginaires ou réelles.

Il importait de faire voir que ce n'est pas la démonstra-

(1) *Voir* p. 127.

tion seule du théorème, mais le théorème lui-même qui est en défaut.

Aussi ai-je, dans un grand nombre de cas, étudié la réflexion sur le mercure, et observé que, en général, les spectres correspondant aux deux azimuts uniradiaux ne coïncident plus du tout comme ils coïncidaient pour l'air.

Dans le cas de la lame oblique, on a eu sur le mercure :

I. — *Analyse uniradiale.*

A = 109°.	A = 20°.
11.17	11.23
12.35,2	12.42,1
14. 6,8	14.11,3
15.28	14.34,7
17. 3,8	17. 9,2

II. — *Polarisation uniradiale*

P = 101°.		P = 11°.	
12. 7	14.19,3	12.12	14.23
17.37		17.42	

Il suffit de rapprocher ces nombres de ceux qui ont été obtenus avec l'air dans les mêmes conditions ([1]), immédiatement avant ou après, pour se rendre compte de leur valeur démonstrative.

Empruntons encore un exemple au cas d'une lame parallèle à l'axe. Lame I collée à 38° 15'.

P = 162°.				P = −107°.			
Air.		Mercure.		Air.		Mercure.	
11.48,6		12.8,9		11.48,9		12. 0	
	12.49,5		13.9,2		12.49		13.1,7
14.13,2		14.22,3		14.12,9		14.13,1	

([1]) *Voir* p. 210 et 211.

On a comparé parfois la réflexion, entre un milieu transparent isotrope et un milieu absorbant, à la réflexion totale. Cette comparaison repose sur une analogie tout à fait superficielle. Nous venons de voir que la réflexion entre un milieu anisotrope et un milieu absorbant présente une différence caractéristique avec la réflexion cristalline interne otale. Ne peut-on mettre en évidence cette différence caractéristique dans le cas du milieu isotrope?

Il suffira de réaliser artificiellement la décomposition du rayon réfléchi en deux rayons polarisés à angle droit, décomposition qui est naturelle dans la réflexion cristalline interne. Le polariseur pourra être orienté primitivement dans un azimut quelconque : cela résulte de ce que, dans le cristal, on aurait l'égalité pour une taille quelconque.

J'ai opéré avec un prisme à réflexion totale de verre. C'est un beau prisme rectangle isoscèle en flint blanc, que j'ai disposé sur la plate-forme, à la place du prisme à liquide. Contre la face hypoténuse, j'avais serré un cadre en verre dépoli, appuyé par derrière contre une autre lame de verre plane, ce qui constituait un compartiment étanche derrière le prisme. On y versait une petite quantité de mercure. En baissant ou en levant la crémaillère, on pouvait avoir indifféremment réflexion sur l'air ou réflexion sur le mercure.

A la suite du prisme était placée, normalement au faisceau réfléchi, une lame de quartz parallèle pouvant tourner dans sa monture autour d'une normale à son plan. Cette lame de quartz est destinée à donner un spectre cannelé, de façon qu'on puisse, comme précédemment, mesurer les différences de phase au spectroscope. La section principale de la lame fait un angle de $21^{\circ}20'$ avec le plan d'incidence, et l'on a réglé l'analyseur situé derrière la lame, dans un azimut uniradial, c'est-à-dire

dans un azimut tel que sa section principale soit parallèle ou perpendiculaire à celle de la lame. Le polariseur est toujours sur le trajet des rayons incidents.

Azimut de polarisation : P = 310° 10′

Air.		Mercure.	
A = −152°.	A = +144°.	A = −9°.	A = +4°.
11.1,1		11.5	
	11.44,6		11.48,3
13.7,4		13.10,8	

Azimut de polarisation : P = 226° 30′.

A = −44°.	A = +128°.	A = −85°.	A = −98°.
11.2		10.26,7	
	11.44,2		11.22,6
13.8		12.34,8	

On voit que, tandis que d'un azimut à l'autre (le réglage est, en somme, approximatif et n'est fondé que sur la polarisation uniradiale après traversée de la lame de quartz par le faisceau réfléchi) il n'y a pour l'air qu'une variation absolument insensible et non systématique, il y a sur le mercure un déplacement énorme des franges.

La différence profonde qui existe entre la réflexion totale sur un milieu isotrope et la réflexion sur un milieu absorbant est nettement mise en évidence par cette expérience.

§ 5. — Mesure de la différence de phase dans la réflexion totale. — Cas d'une lame de quartz parallèle a l'axe.

Dans le cas d'une lame uniaxe taillée parallèlement à l'axe, les calculs sont praticables. Aussi me suis-je arrêté avec détails à ce cas particulier important; j'ai effectué une série de déterminations avec des lames de quartz circulaires, parallèles à l'axe optique, et que je collais successivement dans différents azimuts.

La différence de phase dans la réflexion partielle est

égale à 0° ou à 180°; on comparera, pour étudier la différence de phase dans la réflexion totale sur l'air, la réflexion partielle sur l'alcool et la réflexion totale sur l'air ([1]).

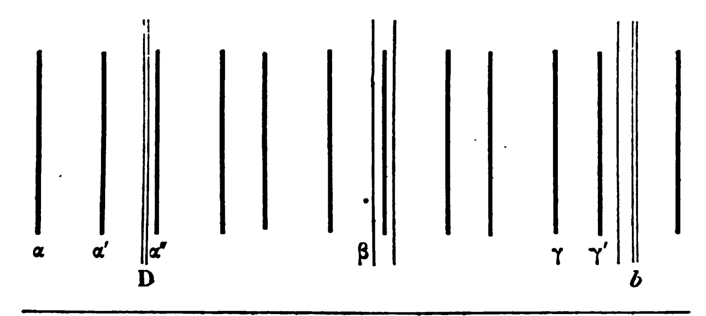
La lame à étudier est appliquée contre la face hypoténuse du prisme enduite de gomme ([2]); on serre contre elle la couronne métallique et le couvercle sans colle, quand le tout a séché et que la lame tient, on dévisse les écrous, et l'on retire couvercle et couronne métallique. Le prisme est adapté à l'appareil à déterminer l'azimut de la section principale ([3]).

L'appareil étant bien réglé, on amène, en manœuvrant le bouton, l'image réfléchie du trou lumineux, qui est la source, à coïncider avec le trou lui-même. On lit alors l'angle, soit, par exemple : 46°48'.

Je vais donner le détail de la manipulation et les nombres obtenus dans une des expériences faites avec la lame I.

Dans la position actuelle, on va pointer quelques bandes dans le spectre. Soient une bande voisine de D et deux bandes dans une autre région, l'une au voisinage de b_1, l'autre intermédiaire.

Je dessine le spectre cannelé observé sur une feuille de papier. Ici j'ai l'aspect suivant :



([1]) Fresnel avait songé à appliquer une méthode analogue à la mesure des retards dans la réflexion totale entre milieux isotropes. (*Cf.* MASCART, *Optique*, t. II, p. 482.)

([2]) *Voir* p. 149.

([3]) *Voir* p. 151.

α	20.47,1
α'	22.18,0
α''	23. 8,0
D	23. 7,3
β	27.29,4
γ	31. 9,3
γ'	32. 0,5
b_1	32. 8,2

On laisse pointée la bande β; puis on tourne le bouton jusqu'à ce qu'une bande noire venant à se trouver de nouveau sous le réticule, on ait en même temps entre les raies D et b le même aspect que précédemment. Ceci a lieu, dans le cas actuel, quand on est à l'azimut — 10°40′. Je recommence le pointé des mêmes bandes, pour m'assurer que j'ai bien exactement le même spectre. On trouve :

α	20.46,7
α'	22.17,8
α''	23. 8,1
D	23. 6,9
β	27.29,3
γ	31.10,0
γ'	32. 0,7
b_1	32. 8,1

Revenant à l'azimut primitif, je m'assure que j'ai encore les mêmes nombres. En passant de 46°48′ à 46°8′, on déplace les bandes : β se déplace de 9^{div}. Je crois pouvoir répondre sur la position de la bande qui reste pointée durant la rotation de la lame de $\frac{1}{4}$ de division. C'est donc la minute que je puis lire au vernier de l'appareil (1).

Le prisme est enlevé, et l'on colle la couronne métallique et le couvercle qu'on serrera au moyen des vis. On attend

(1) Pour que l'angle θ soit connu à 1′ près, il faut en outre, naturellement, que l'erreur d'orientation du faisceau incident ne soit pas de 1′, ce qui est assez difficile à réaliser. 1′ correspond à $\frac{1}{10}$ de millimètre de déplacement de l'image du trou lumineux sur l'écran diaphragmé.

que le tout soit bien sec. On introduit le mélange liquide dans le prisme même, et l'on y adapte le thermomètre.

Le prisme est mis sur la plate-forme, fixé invariablement par une vis de serrage, après avoir été réglé de façon que la face B soit bien normale au faisceau incident, le spectroscope est disposé de manière à recevoir le faisceau réfléchi. On a de l'air derrière la lame entière. On vérifie que pour les deux positions où est limitée la course de la crémaillère qui porte la plate-forme, les bandes sont à la même place.

Reprenant le prisme, on remplit d'alcool un des compartiments et on le ferme en vissant les deux petits bouchons-écrous. On reporte le prisme sur la plate-forme, on le fixe, et l'on commence la mesure.

On cherche par tâtonnements l'azimut de polarisation uniradiale, et une fois le réglage approximatif effectué, on laisse le polariseur fixe et l'on fait le pointé des franges obtenues avec l'air et avec l'alcool, successivement pour les deux azimuts de l'analyseur qui donnent l'extinction.

Température : 21° 3'.

P = 164°.

Air A = 255°.	Alcool A = 241°.	Air A = 128°.	Alcool A = 149°.
16. 8,7	16.32,1	16.42,8	17.17,2
17.27,0	18. 2,2	18.13,4	18.37,9
18.48,7	19.24,0	19.36,3	20.12,2
20.23,9	20.49,8	21.12,4	21.38,7
22. 0,2	22.27,3	22.40,6	23.17,4
23.30,1	24. 7,6	24.21,3	24.49,4
25.11,6	25.40,8	26. 5,3	26.34,0
26.45,7	27.26,8	27.44,6	28.22,5
28.34,5	29.16,5	29.32,8	29.13,3
29.27,0	30. 8,4	30.25,7	31. 8,6

Raies.

C..................	18. 1,0
D..................	23.18,8
b..................	29.18,9

Comment déduire de cette observation la valeur de la différence de phase, en un point de la région du spectre étudiée?

Si l'on avait un spectre *régulier*, on pourrait simplement former une fonction prenant des valeurs égales aux nombres entiers successifs pour les radiations qui correspondent aux milieux des franges noires par réflexion sur l'alcool; opérer de même pour l'air; chercher par interpolation la valeur de chacune de ces fonctions pour la raie D, par exemple : la différence des valeurs de ces deux fonctions serait le retard relatif en longueur d'onde, pour la raie D ([1]).

Ici nous opérerons un peu différemment pour éliminer l'erreur due au défaut de réglage du polariseur.

Prenons les différences successives : 1° entre deux pointés successifs sur l'air; 2° entre deux pointés successifs sur l'alcool.

Nous obtenons :

Air.	Alcool.
34,1	35,1
34,2	35,0
36,4	35,7
35,3	36,1
37,6	38,2
37,6	37,6
38,5	38,9
37,8	38,6
40,4	40,1
39,5	40,2
41,2	41,8
40,3	41,4
43,7	43,2
40,4	42,8
48,9	45,7
39,9	44,0

([1]) *Voir* p. 176.

Air.	Alcool.
48,3	46,8
44,2	45,1
48,7	50,2

Formons maintenant les quantités

$$M = \frac{1}{2}\left(\frac{a'-\alpha'+b'-\beta'}{2}+b-\beta\right)$$

dont il a été question (Chap. II, § 4, p. 67), quantités qui représentent les valeurs que prendrait l'écart $(b-\beta)$ entre une frange sur l'air et la frange voisine sur l'alcool, pour un polariseur parfaitement réglé.

$$\frac{1}{2}\left(24,4+\frac{23,4+25,2}{2}\right)=24,4 \qquad \frac{1}{2}\left(25,2+\frac{24,4+24,5}{2}\right)=24,8$$

24,9	25,25
25,75	26,0
26,4	26,8
27,05	27,5
28,2	28,8
29,4	29,8
29,2	29,6
30,8	30,7
31,5	

Si l'intervalle de deux franges consécutives du même système était constant, quand on avance dans le spectre, les quantités $b'-a'$, $\beta'-\alpha'$ auraient toutes la même valeur, et il ne resterait évidemment qu'à diviser par cette valeur constante les quantités M pour avoir les valeurs du retard en longueur d'onde. En fait, les distances $b'-a'$, $\beta'-\alpha'$ varient; elles augmentent quand on va vers le violet. En prenant pour diviseur correspondant au numérateur

$$M = \frac{1}{2}\left(\frac{a'-\alpha'+b'-\beta'}{2}+b-\beta\right)$$

le nombre $c-b$ ou $\gamma-\beta$, on aurait un diviseur trop fort; en prenant $b-a$ ou $\beta-\alpha$, on aurait un diviseur trop

faible. Quand la variation de cette distance n'est pas trop considérable, comme c'est le cas ici, en prenant comme diviseur de M la moyenne entre $\beta' - \alpha'$ et $b' - a'$, on aura une valeur très suffisamment approchée de la différence de phase relative à une radiation moyenne entre b et β ; et si le retard ne varie pas trop rapidement, on pourra prendre cette fraction comme la valeur relative à une radiation déterminée quelconque située entre b et β.

Il faudra former les quantités

$$\frac{1}{2}[(34,1+34,2)+(35,1+35,0)] = 69,2.$$

On obtient pour les quotients successifs

$$\frac{24,4}{69,2} = 0,352$$

0,345
0,347
0,343
0,341
0,341
0,342
0,340
0,337
0,339
0,342
0,341
0,337
0,336
0,332
0,342
0,338
0,334

Tel est le résultat d'une première lecture : la considération des différences secondes dans les Tableaux précédents montre qu'il n'y a pas régularité parfaite. Néanmoins, les valeurs obtenues pour les différences de phase varient, quand on passe de l'une d'elles à la suivante, de

quantités qui ne dépassent jamais $\frac{1}{100}$. Pour avoir des valeurs plus exactes, je m'attacherai spécialement à un groupe de quelques franges comprenant une radiation connue, et par une série de pointés alternatifs sur la raie a et sur la raie α voisine, j'arriverai à connaître la distance $a - \alpha$. Je ferai de même pour $b - \beta$, $a' - \alpha'$, $b' - \beta'$, et aussi pour $\beta' - \alpha'$ et $b' - a'$. J'aurai, dès lors, les éléments nécessaires au calcul.

Reprenant l'examen de quelques systèmes de franges en particulier, j'ai cherché à m'assurer que l'on obtenait bien, pour une longueur d'onde déterminée, une valeur toujours la même de la différence de place. J'ai même varié l'expérience en changeant la position du collimateur et de la lunette, de manière à changer un peu la distance angulaire des raies du spectre. Voici les résultats de quelques mesures.

Au voisinage de la raie D (βb comprend la raie D).

$P = -112°$.

(Rayon ordinaire seul.)

Air A = 1°. Alcool A = 243°50′.

α	18. 3,2
a	18.31,4
α	3,3
a	30,9
α	3,2
a	31,0
α	3,2
a	31,1
$a - \alpha$	$= 27,9 \pm 0,3$

Air A = 217°30′. Alcool A = 154°.

α' Moyenne... 18.45 a' Moyenne... 19.19,7

$$a' - \alpha' = 22,7 \pm 0,3.$$

En continuant,

$$b - \beta = 30,1,$$
$$b' - \beta' = 24,1,$$
$$c - \gamma = 32,2,$$
$$\frac{1}{2}(a' - \alpha') + (b' - \beta') = 23,4,$$
$$\frac{1}{3}[(a - \alpha) + (b - \beta) + (c - \gamma)] = 30,06,$$

Moyenne... 26,7.

Calcul du dénominateur :

$$c - a - 157,8 \pm 0,1,$$
$$\gamma - \alpha = 155,0 \pm 0,3,$$
$$\frac{1}{2}\,\frac{(c - a) + (\gamma - \alpha)}{2} = 78,4 \pm 0,1,$$
$$\delta = \frac{26,7}{78,4} = 0,341 \pm 0,003.$$

Je passe à l'azimut rectangulaire. On ne conserve que le rayon extraordinaire incident. On obtient, en se servant des mêmes notations,

$$P = 161°30'.$$

Air A = 122°.	Alcool A = 144°.
Moyenne... $\alpha = 3,0 \pm 0,2$	Moyenne... $a = 31,2 \pm 0,1$
Air A = 90°.	Alcool A = 73°.
Moyenne... $\alpha' = 44,0 \pm 0,3$	Moyenne $a' = 20,0 \pm 0,3$

$$a - \alpha = 28,2,$$
$$a' - \alpha' = 25,5,$$
$$b - \beta = 27,6,$$
$$b' - \beta' = 24,9,$$
$$c - \gamma = 28,9,$$
$$\frac{1}{2}[(a' - \alpha') + (b' - \beta')] = 25,2,$$
$$\frac{1}{3}[(a - \alpha) + (b - \beta) + (c - \gamma)] = 28,2,$$
$$\frac{1}{2}\,\frac{(c - a) + (\gamma - \alpha)}{2} = \frac{1}{2}(77,1 + 78,7) = 77,9,$$
$$\delta = \frac{26,7}{77,9} = 0,342.$$

Revenant au premier azimut, j'opère en mettant le polariseur dans un azimut voisin de — 107°, mais non égal, et après avoir déréglé et réglé à nouveau le spectroscope

$$P = -112°,$$

j'obtiens

$$a - \alpha = 27,6,$$
$$a' - \alpha' = 24,8,$$
$$b - \beta = 28,1,$$
$$b' - \beta' = 26,7,$$
$$c - \gamma = 29,3,$$

$$\frac{1}{2}\,\frac{c - a + \gamma - \alpha}{2} = 78,9,$$
$$\delta = 0,342.$$

Une autre mesure, dans l'azimut extraordinaire, pour $P = 158°$, donne

$$\delta = 0,339.$$

Opérant ensuite par *analyse uniradiale,* on intervertit le polariseur et l'analyseur. En analysant dans l'azimut ordinaire $A = -111°$, on a trouvé :

$$a - \alpha - 25,9,$$
$$\alpha' - \alpha' = 25,9,$$
$$b - \beta = 26,4,$$
$$b' - \beta' = 27,6,$$
$$c - \gamma = 27,5,$$

Moyenne... 26,7

$$\frac{1}{2}\,\frac{c - a + \gamma - \alpha}{2} = 78,8,$$
$$\delta = 0,338.$$

On a donc bien une valeur constante à $\frac{1}{200}$ près. Il n'y a aucune différence entre les valeurs obtenues pour les deux azimuts conjugués de polarisation uniradiale. Il n'est pas

possible de fixer d'une manière certaine une différence entre les valeurs obtenues pour les deux sens de marche de la lumière.

Passons maintenant à d'autres régions du spectre.

Raie C.

$$A = -107°,$$
$$a' - \alpha' = 28,2,$$
$$b - \beta = 20,2,$$
$$b' - \beta' = 29,1,$$
$$\frac{1}{2}\left[b - \beta + \frac{(a' - \alpha) + (b' - \beta')}{2}\right] = 24,4 \pm 0,3,$$
$$\frac{b' - a' + \beta' - \alpha'}{2} = 70,4 \pm 0,2,$$
$$\delta = 0,346 \pm 0,004.$$

En changeant l'analyseur, on change les valeurs de $a' - \alpha'$, $b - \beta$, $b' - \beta'$, sans changer la valeur moyenne.

$$A = -112°,$$
$$a' - \alpha' = 23,3,$$
$$b - \beta = 25,0,$$
$$b' - \beta' = 24,7.$$

Moyenne......... $24,05 \pm 0,4$,

$$\delta = 0,347 \pm 0,005,$$

Par polarisation uniradiale :

$$P = -107°,$$
$$a' - \alpha' = 23,8,$$
$$b - \beta = 24,8,$$
$$b' - \beta' = 24,6.$$

Moyenne........ $24,05 \pm 0,3$

$$\tfrac{1}{2}[(\beta' - \alpha') + (b' - a')] = 70,1 \pm 0,2,$$
$$\delta = 0,346 \pm 0,004.$$

Raie b_1.

$$P = -107^\circ,$$
$$a' - \alpha' = 29{,}8,$$
$$b - \beta = 32{,}0,$$
$$b' - \beta' = 30{,}1.$$

Moyenne.......... $31{,}0 \pm 0{,}5$

$$\tfrac{1}{2}[(b'-a') + (\beta'-\alpha')] = 92{,}9 \pm 0{,}3.$$
$$\delta = 0{,}333 \pm 0{,}6.$$

Raie F.

$$a' - \alpha' = 30{,}0,$$
$$b - \beta = 37{,}4,$$
$$b' - \beta' = 32{,}3.$$

Moyenne......... $33{,}7 \pm 0{,}5$

$$\tfrac{1}{2}[(b'-a') + (\beta'-\alpha')] = 100{,}2 \pm 0{,}4,$$
$$\delta = 0{,}337 \pm 0{,}7.$$

Comparons ces résultats à ce que donne le calcul.

Nous avons, pour les retards des rayons réfléchis 3 et 4 sur le rayon incident 1, les expressions

$$(1) \qquad \operatorname{tang}\chi_{31} = \frac{k}{\sqrt{k^2-1}}\frac{\cos\theta}{\cot\psi} \text{ [1]},$$

$$(2) \qquad \operatorname{tang}\chi_{41} = -\frac{\left\{\begin{aligned}&\frac{k\sqrt{k^2-1}}{\sin^2\sigma}(-F + F'\cos^2\sigma\cot^2\theta)\\ &+\frac{k}{\sqrt{k^2-1}}\cos^2\sigma(F' - F\cos^2\sigma\cot^2\theta)\end{aligned}\right\}}{(1+\cos^2\sigma\cot^2\theta)\cot\sigma\left(-F + k^2\dfrac{F'}{\sin^2\sigma}\right)} \text{ [2]},$$

F et F' ayant les expressions données p. 134.

---

[1] Cette valeur provient d'un calcul qui n'a pas été donné plus haut, et où l'on suppose que la lame n'est pas parallèle à l'axe, mais fait avec l'axe un angle très petit. L'obliquité n'altère la valeur de χ_{41} que de quantités de l'ordre du carré de l'obliquité $\left(\frac{\pi}{2} - \psi\right)$.

[2] *Voir* p. 134.

Dans le cas où l'on néglige la biréfringence, on a

$$F = F' = 1$$

et tang χ_{41} se réduit à

$$\text{(3)} \qquad \tang \chi_{41} = \frac{k}{\sqrt{k^2 - 1}} \tang \sigma \cos 2\varepsilon$$

en posant

$$\cot \varepsilon = \cos \sigma \cot \theta.$$

Ici

$$\theta = 28°46',$$
$$\psi = 90° - 17';$$

à la température de 22°

$$\sigma_C = 44°.7$$
$$\sigma_D = 44.19$$
$$\sigma_F = 44.53$$
$$k = N \sin \sigma = \nu \sin 44°55',$$

ν varie, d'après cela, d'une couleur à l'autre et, par suite, k; il en est de même de ε.

Les valeurs déduites de (3) pour l'angle χ_{41} sont, d'après cela :

C	34°.7'
D	32.57
F	30.53

Si l'on avait rigoureusement $\psi = 90°$, on aurait $\chi_{31} = 90°$, et la différence de phase entre les deux vibrations réfléchies $\chi_{41} - \chi_{31}$ serait

C	124°.7'
D	122.57
F	120.53

ou, en divisant par 360°, de manière à avoir la différence de marche en fraction de longueur d'onde

C	0,344
D	0,342
F	0,336

Indépendamment des termes correctifs négligés et sur lesquels on va revenir, avec quelle approximation ces nombres sont-ils connus?

Pour D, par exemple, quelle serait la conséquence de 1′ d'erreur sur θ?

On avait

$$\varepsilon = 37^\circ 50',$$

$$\frac{d\varepsilon}{\sin^2\varepsilon} = \cos\sigma \frac{d\theta}{\sin^2\theta},$$

$$d\varepsilon = 1,11\,\theta.$$

En différentiant de même la formule qui donne χ_{41}, on a

$$\frac{d\chi_{41}}{\cos^2\chi_{41}} = \frac{k}{\sqrt{k^2-1}} \operatorname{tang}\sigma(-2\sin 2\varepsilon\, d\varepsilon),$$

d'où l'on déduit, en mettant les valeurs numériques,

$$d\chi_{41} < 5\,d\theta.$$

Si l'on exprime les phases en nombres, $d\theta$ est égal à $\frac{1'}{360^\circ} = \frac{1}{216\,000}$. Donc $d\chi_{41} < \frac{1}{4000}$. Avec 4′ d'erreur sur l'angle θ, ce qui est supérieur très certainement à l'erreur possible dans cette mesure, on aurait donc à peine une différence de $\frac{1}{1000}$.

Quelle est l'influence d'une erreur sur l'incidence σ?

Les trois facteurs de tang χ_{41} en sont affectés quoiqu'à des degrés divers.

Pour le facteur $\frac{k}{\sqrt{k^2-1}}$, sa variation est

$$-\frac{k-(k^2-1)}{(k^2-1)^{\frac{3}{2}}} \mathrm{N}\cos\sigma\, d\sigma = -16,7\, d\sigma.$$

La grandeur du coefficient tient à ce qu'on a au dénominateur k^2-1, qui est une quantité petite, à la puissance $\frac{3}{2}$: on verrait que dans le cas d'une incidence encore plus aiguë

la variation de ce facteur pour une petite variation de $d\sigma$ peut devenir énorme.

La variation de cos 2ε est

$$\begin{aligned} -2 \sin 2\varepsilon\, d\varepsilon &= -2 \sin 2\varepsilon \sin^2\varepsilon \sin\sigma \cot\theta\, d\sigma \\ &= -0,95\, d\sigma. \end{aligned}$$

La variation de tang σ est naturellement $\dfrac{d\sigma}{\cos^2\sigma} = 2d\sigma$.

La variation totale est en somme : $-4,35\, d\sigma$ et la variation correspondante de χ_{41}

$$d\chi_{41} = -4,23\, d\sigma.$$

L'erreur sur σ pourrait provenir de deux raisons : défaut de perpendicularité du faisceau incident à la face d'entrée, incertitude sur l'indice du liquide, tenant elle-même à une incertitude sur la température.

La lentille collimatrice étant d'un pied, $0^m,33$ (1), un déplacement de $\frac{1}{10}$ de millimètre du point lumineux dans le plan focal correspond à une variation de $1'$ dans l'incidence. Pour $1'$, l'image réfléchie se déplacera de $\frac{2}{10}$ de millimètre. On apprécie la coïncidence des images directe et réfléchie à $0^{mm},5$. L'erreur de ce chef n'atteint pas le $\frac{1}{1000}$.

Quant à la variation de l'indice avec la température, σ varie d'environ $2'30''$ par degré centigrade (2).

Dans l'expérience actuelle, on pourra se contenter d'avoir la température à 1° près.

Quelle est maintenant la correction à apporter à cette première valeur pour tenir compte de la biréfringence?

On développera F et F′ (3) suivant les puissances de la biréfringence, et l'on s'arrêtera au premier terme. Avec le

---

(1) V. p. 151.
(2) V. p. 161.
(3) V. p. 134.

quartz, on trouve, dans le cas présent, qu'il faut diminuer la fraction qui donne tang χ_{41} d'une fraction de sa valeur égale à 0,025 par la raie D. On aurait 0,026 pour C et 0,022 pour F. Cela revient à diminuer χ_{41} de $0^\circ 30'$ environ.

On trouve

C........	$123^\circ, 25'$	ou	0,342
D........	$122^\circ, 16'$		0,340
F........	$120^\circ, 15'$		0,334

Le fait de la biréfringence change ici la différence de phase de $\frac{1}{500}$ de longueur d'onde. Nous ne pouvons pas répondre de cette approximation dans les mesures. Avec le quartz il n'y aura donc pas de différence sensible, au point de vue des phases, entre ce qu'on observe et ce qu'on observerait pour une biréfringence nulle.

L'expérience nous donne, non χ_{41} mais $\chi_{41} - \chi_{31}$, ou même encore la variation de $\chi_{41} - \chi_{31}$ de l'alcool à l'air. Mais $\chi_{41} - \chi_{31}$ étant nul pour l'alcool, on peut dire qu'on mesure $\chi_{41} - \chi_{31}$ pour l'air.

A cause de l'inclinaison de l'axe, on a $\psi = 90^\circ - 17'$, d'où

$$\chi_{31} = 90^\circ - 10'.$$

Les valeurs $\chi_{41} - \chi_{31}$ seront de 10′ supérieures aux valeurs correspondantes de χ_{41} données précédemment. La différence n'est pas accessible à l'expérience, même si l'on tient compte du fait qu'on la double par l'expérience de retour inverse.

Voici les résultats de mesures faites sous divers azimuts.

(1) Un déplacement horizontal de l'image lumineuse correspond à une erreur sur σ, un déplacement vertical à une erreur sur θ. Une minute d'angle ne correspond à aucune variation appréciable de l'incidence, à une variation de 40″ environ de l'azimut du plan d'incidence.

Lame 1.

$$\theta = 15°47',$$
$$t = 20°.$$

Valeurs observées :

	D.	F.
$\frac{1}{2}\left(b-\beta+\frac{a'-\alpha'+b'-\beta'}{2}\right)$	$-$ 8,7	$-$ 15,1
$\frac{1}{2}[(b'-a')+(\beta'-\alpha')]$	131,4	175,5
Différences de phase — observées...	$-$ 0,067	$-$ 0,074
Différences de phase — calculées....	0,066	$-$ 0,070

En prenant, comme précédemment, la bande sur l'air et la bande *suivante* sur l'alcool, on aurait eu les mêmes nombres, à 0,5 près.

+0,433 +0,426

Lame 1.

$$\theta = 31°15',$$
$$t = 22°3'.$$

	C.	D.	F.
Valeurs observées............. ..	31,9	33,9	42,3
	102,6	107,1	138,2
Différences de phase — observées..	0,311	0,317	0,307
Différences de phase — calculées...	0,315	0,312	0,306

Lame 1.

$$\theta = 44°50',$$
$$t = 21°2'.$$

Valeurs observées :

	D.	F.
$\frac{1}{2}\left(b-\beta+\frac{a'-\alpha'+b'-\beta'}{2}\right)$	13,4	18,2
$\frac{1}{2}[(b'-a')+(\beta'-\alpha')]$	94,4	127,1
Différences de phase — observées...	0,142	0,143
Différences de phase — calculées....	0,140	0,142

Dans ce cas, les valeurs que donne la formule approchée, qui néglige la biréfringence, diffèrent à peine de $\frac{1}{1000}$ des valeurs exactes dont le calcul est très pénible.

Lame III.

$$\theta = 53^\circ 18',$$
$$t = 19^\circ 4'.$$

Valeurs observées :

	b_1.	F.
$\frac{1}{2}\left(b-\beta+\frac{a'-\alpha'+b'-\beta'}{2}\right)$	4,4	5,0
$\frac{1}{2}[(b'-a')+(\beta'-\alpha')]$	47,8	53,7
Différences de phase observées...	0,092	0,093
Différences de phase calculées....	0,096	0,097

Lame III.

$$\theta = 68^\circ 50',$$
$$t = 23^\circ 1'.$$

	C.	D.	F.
Valeurs observées...............	3,0	3,1	4,1
	47,5	49,7	63,8
Différences de phase observées .	0,063	0,062	0,063
Différences de phase calculées..	0,066	0,067	0,071

Récapitulons les valeurs relatives à la raie F par exemple, obtenues pour divers azimuts.

θ.	Différences de phase observées.	Différences de phase calculées.
15°.47′	0,426	0,420
28.46	0,337	0,334
31.15	0,307	0,306
44.50	0,143	0,142
53.18	0,093	0,097
68.50	0,063	0,071

Comme on le voit, l'accord entre le calcul et l'expérience est tout à fait satisfaisant. Quand l'azimut varie de 0° à 90°,

on voit bien, comme la formule l'indique, la différence de marche varier d'une demi-longueur d'onde.

Les bandes par réflexion sur l'air, à la limite, pour $\theta = 90^\circ$, se confondraient avec les bandes sur l'alcool : elles se confondraient avec les bandes du spectre alterné qui précèdent celles-ci pour $\theta = 0^\circ$. Lorsque l'azimut croît de 0° à 90°, elles se détachent donc de bandes sur l'alcool avec lesquelles elles coïncidaient, elles marchent vers la partie la plus réfrangible du spectre : elles arriveraient à être au milieu de la distance de deux bandes de l'alcool de systèmes différents pour un azimut variable avec la couleur et la température, mais toujours voisin de 36° : pour cet azimut, la valeur de la différence de marche serait d'un quart de longueur d'onde; la différence de phase serait, en nombre, 0,25. Puis l'azimut augmentant jusqu'à 90°, les bandes sur l'air continuent à marcher vers le violet et viennent se confondre avec les bandes suivantes sur l'alcool, pour $\theta = 90^\circ$. Si l'on compare à ces dernières bandes sur l'alcool la position des bandes sur l'air, l'*avance* relative à la réflexion sur l'air a varié ainsi de 0,5 à 0.

Les erreurs d'expérience sont difficiles à réduire à $\frac{1}{200}$ de longueur d'onde, à cause surtout de ce fait qu'on a deux spectres d'éclat très différent qu'il s'agit de ramener au même éclat, et en définitive les bandes par réflexion partielle ne présentent pas, en général, un éclat suffisant. On réduit à grand'peine la bande noire à $\frac{1}{10}$ de la largeur de la frange, et il faut opérer avec soin pour être sûr du $\frac{1}{10}$ sur le pointé de cette bande. Les écarts entre le calcul et l'observation ne dépassent jamais la limite des erreurs d'expérience.

§ 6. — Expérience sur le spath.

Dans le quartz, la biréfringence est pratiquement négligeable. Pour vérifier les formules dans un cas où la biréfringence intervînt, il fallait s'adresser au spath.

Malheureusement le fait même que le spath est très biréfringent oblige à en prendre une lame très mince, sans quoi les franges seraient trop serrées dans le spectre pour qu'on pût en évaluer le $\frac{1}{200}$; et une lame mince de spath sera fragile et ne pourra être serrée comme le quartz de 2^{mm} dans le fond de la cuve.

On a pris une lame mince de spath parallèle à l'axe, découpée en parallélogramme et on l'a collée au baume de Canada contre une lame de verre circulaire ayant les dimensions des lames de quartz. C'est cette lame de verre qui a été collée dans la cuve. Il y aura bien ici des réflexions à la surface du liquide intérieur et du verre et à la surface du verre et du baume (à la surface du baume et du spath, on a peu de chose); mais on pourra néanmoins avoir un assez bon spectre cannelé et faire de bons pointés. La lame de spath est trop peu étendue pour que l'on puisse coller contre elle la couronne métallique qui divise la chambre postérieure en deux compartiments; aussi a-t-on remplacé cette pièce par une autre qui ne présente pas la cloison diamétrale, et le couvercle par un couvercle ne présentant que deux orifices.

Ces deux pièces avaient été utilisées au début des expériences, alors qu'on opérait par une méthode à laquelle on est précisément revenu pour le cas du spath. Au lieu de fermer par les bouchons-écrous les petites cheminées du couvercle, on y adapte deux tubes de caoutchouc qui aboutissent à des flacons contenant de l'alcool. Au début de l'expérience, les flacons sont tous deux à un niveau inférieur à celui du prisme. Il suffit de soulever l'un d'eux,

celui qui est relié au trou inférieur, pour que la chambre située derrière la lame se remplisse d'alcool. En pinçant le tube de caoutchouc avec une vis de serrage, on maintient cette chambre pleine de liquide aussi longtemps qu'il est nécessaire.

Il est indispensable de serrer le prisme à liquide contre la plate-forme de façon à lui assurer une immobilité absolue, car il ne faudrait pas que l'arrivée du liquide lui communiquât un déplacement.

L'inconvénient de ce procédé est naturellement qu'on ne peut revenir à la réflexion sur l'air après la réflexion sur l'alcool sans déranger le prisme; si on laisse écouler le liquide, la surface cristalline reste enduite d'une mince couche qu'il faut enlever ou en démontant et essuyant, ou du moins par une évaporation prolongée qu'il est difficile de produire en laissant le prisme en place. Je n'y ai eu recours ici que parce que c'était le seul moyen commode.

La lame a été vérifiée, au point de vue du parallélisme, par la méthode indiquée. Le défaut de parallélisme est trop peu sensible pour apporter une perturbation aux différences de phase à mesurer.

L'angle de la section principale avec le plan d'incidence était à peu près imposé par la taille de la lame qui est découpée de façon à ne pouvoir être collée que par le grand côté horizontal, à cause de la forme que présente la fente métallique et le couvercle. L'axe fait 20° environ avec ce grand côté : on ne pouvait opérer que pour un angle voisin de cette valeur.

L'angle a été trouvé, par la méthode connue, égal à

$$\theta = 22°48'.$$

La mesure directe des distances des bandes noires sur l'air et sur l'alcool a fourni, par une série de pointés alternatifs, les nombres suivants :

Analyse uniradiale A = 253°.

Au voisinage de D :

$$\text{Moy.}(\alpha - a) = 1,7 \pm 0,1.$$

L'erreur ne dépasse certainement pas $\frac{1}{10}$ de division.

$$\text{Moy.}(\beta - \alpha) = 18,5 \pm 0,2,$$

$$\delta = \frac{1,7}{18,5} = 0,092.$$

Au voisinage de b_1 :

$$\text{Moy.}(\alpha - a) = 2,4 \pm 0,1,$$
$$\text{Moy.}(\beta - \alpha) = 23,9,$$
$$\delta = 0,100.$$

La température est 19° 4'.

La formule approchée

$$\text{tang}\,\psi = \frac{k}{\sqrt{k^2 - 1}}\,\text{tang}\,\sigma \cos 2\varepsilon$$

donne pour D et pour b_1 les valeurs

D	39°45'
b_1	41° 9'

La formule exacte, dont le calcul est ici fort long, donne

D	34°42'
b_1	36° 2'

Ces nombres valent respectivement, en fractions de longueur d'onde :

	Valeurs approchées.	Valeurs exactes.
D	0,110	0,096
b_1	0,114	0,100 . [1]

[1] Ces nombres devraient être affectés du signe —; en rapportant la bande sur l'air à la position de la bande *suivante* sur l'alcool, on aurait les nombres

$$0,500 - 0,096 = 0,404,$$
$$0,500 - 0,100 = 0,400.$$

Les valeurs observées sont 0,408 et 0,400.

La différence due à la biréfringence atteint près de $\frac{1}{50}$ de longueur d'onde. L'erreur expérimentale est certainement inférieure à cette valeur. La distance $\alpha - a$ n'est pas supérieure à 1,8, et la distance de deux bandes consécutives dans l'un des spectres dépasse 18 divisions. De même pour la mesure faite dans le vert.

La mesure refaite en passant d'un des azimuts à l'autre a donné les mêmes résultats :

$$\frac{1,7}{18,6} \text{ pour D;}$$

$$\frac{2,4}{23,8} \text{ pour } b_1.$$

C'est, en passant, une nouvelle vérification, dans le cas où les deux rayons sont loin d'avoir le même indice, de l'égalité des différences de phase quand on passe d'un azimut uniradial à l'azimut conjugué.

§ 7. — Lame uniaxe oblique a l'axe.

Dans le cas d'une lame oblique, les calculs complets deviennent impraticables. Si l'on a affaire au quartz, on négligera la biréfringence et l'on arrivera ainsi à des formules dont on ne connaîtra pas rigoureusement le degré d'approximation. D'après l'ordre de grandeur de l'erreur commise en négligeant la biréfringence dans le cas d'une lame parallèle, on peut néanmoins affirmer que l'erreur sera au plus de l'ordre de $\frac{1}{200}$ de longueur d'onde. Il est intéressant de contrôler expérimentalement l'exactitude des formules dans ce cas, qui est plus général, et qui se distingue du cas particulier d'une lame parallèle en ce que les différences de phases ψ_{31}, ψ_{42}, entre le rayon ordinaire incident et le rayon ordinaire réfléchi auquel il donne naissance, et de même entre les deux extraordinaires, ne sont plus égales à zéro.

J'ai opéré sur une lame de quartz où l'axe fait un angle d'environ 51° avec la lame. Cet angle d'obliquité a été déterminé encore par l'observation d'un spectre cannelé. La lame est disposée sur le trajet d'un faisceau parallèle entre deux nicols croisés, de façon à être rigoureusement normale au faisceau. Cette condition, importante ici, est réalisée en plaçant la lame sur une pince portée elle-même par un pied à trois vis calantes et à vis de rotation, et en amenant l'image réfléchie du foyer lumineux à coïncider avec le foyer lui-même : comme foyer, on utilise le plus petit trou du diaphragme mobile.

On repère les franges et l'on calcule l'épaisseur ε d'une lame parallèle à l'axe qui, normale au faisceau, donnerait les mêmes franges ([1]), par la formule

$$\varepsilon = e \sin^2\psi \left(1 - \frac{3}{4}\,\frac{b^2 - a^2}{a^2}\cos^2\psi\right).$$

On a trouvé pour la lame étudiée

$$\varepsilon = 1^{\text{mm}},224.$$

([1]) On peut se demander s'il existe une lame parallèle donnant le même spectre, c'est-à-dire, en somme, ayant la même dispersion de biréfringence. Cela est très approximativement vrai pour une lame de quartz taillée d'une manière quelconque (sauf la restriction, bien entendu, que le pouvoir rotatoire n'intervienne pas).

ψ étant l'angle de l'axe optique avec la normale, on a, en effet, pour le retard relatif des deux ondes planes parallèles à la lame

$$\frac{1}{c} - \frac{1}{b} = (a^2\sin^2\psi + b^2\cos^2\psi)^{-\frac{1}{2}} - b^{-1}$$

$$= -\frac{1}{b}\left[1 + \frac{1}{2}\,\frac{b^2 - a^2}{b^2}\sin^2\psi + \frac{3}{8}\left(\frac{b^2 - a^2}{b^2}\right)^2\sin^4\psi - 1\right],$$

$\dfrac{b-a}{b} = \dfrac{1}{150}$ environ. Arrêtons-nous au terme en $\left(\dfrac{b^2 - a^2}{b^2}\right)^2$.

Il vient

$$\frac{1}{2}\,\frac{b^2 - a^2}{b^2}\sin^2\psi\left(1 + \frac{3}{4}\,\frac{b^2 - a^2}{b^2}\sin^2\psi\right).$$

On obtient la valeur de ce retard pour une lame parallèle à l'axe en

Le sphéromètre donnait pour l'épaisseur réelle

$$e = 1^{mm},993.$$

L'obliquité ψ est donnée (*voir* la note précédente) par

$$\sin^2\psi\left(1 - \frac{3}{4}\,\frac{b^2 - a^2}{b^2}\cos^2\psi\right) = \frac{\varepsilon}{e};$$

en négligeant le terme correctif, on a pour ψ une première valeur qu'on porte dans ce terme, et l'on trouve, en définitive,

$$\psi = 51^\circ 45'.$$

Le sphéromètre a été soigneusement contrôlé ; on a mesuré immédiatement après l'épaisseur de la lame parallèle I, qu'on a trouvée égale à

$$e_1 = 1^{mm},978,$$

nombre *exactement égal* à celui que donnait l'observation du spectre cannelé fourni par cette lame. Un autre sphéromètre, appartenant au laboratoire et dont le pas était inexactement connu, avait donné pour les deux lames des épaisseurs $2^{mm},015$ et $2^{mm},000$.

---

faisant $\psi = \frac{\pi}{2}$, ce qui donne

$$\frac{1}{2}\,\frac{b^2 - a^2}{b^2}\left(1 + \frac{3}{4}\,\frac{b^2 - a^2}{b^2}\right).$$

Le rapport est

$$\sin^2\psi\left(1 - \frac{3}{4}\,\frac{b^2 - a^2}{b^2}\cos^2\psi\right).$$

Pour que les deux lames donnent le même spectre, il faut que ce rapport soit indépendant de la couleur. Il ne l'est pas absolument; mais, comme $\frac{b^2 - a^2}{b^2}$ est lui-même petit vis-à-vis de l'unité $\left(\frac{2}{150}\right)$ et, d'autre part, ne varie de B à C que d'une faible fraction de sa valeur $\left(< \frac{1}{20}\right)$, il en résulte que le rapport précédent est constant à moins de $\frac{1}{2000}$ de sa valeur dans le spectre visible.

On ne peut naturellement employer ce procédé pour déterminer l'obliquité que dans le cas où ψ diffère notablement de 90°.

J'ai eu soin de me placer dans des conditions où le pouvoir rotatoire du quartz n'intervient pas. Je ne m'occupe pas, pour le moment, du cas de la réflexion des rayons peu inclinés sur l'axe. Dans les expériences qu'on va décrire, l'angle minimum fait par le rayon ordinaire avec l'axe optique a été 32°.

La détermination de l'angle θ se fait exactement comme pour la lame parallèle. La méthode indiquée page 79 est générale. On a trouvé

$$\theta = 41°11'.$$

Avec la lame collée sous cet azimut, on a fait deux mesures, en opérant par polarisation uniradiale et par analyse uniradiale. La distance de deux bandes noires consécutives du spectre varie d'ailleurs, d'un cas à l'autre, du simple au triple.

Opérons par analyse uniradiale. On a ici la difficulté que la fonction χ variant vite d'un point à l'autre du spectre, un déplacement de l'analyseur à partir de l'azimut uniradial fait déplacer les bandes, et les bandes d'un même système, de quantités inégales et de signes alternativement variables. Voici les positions d'un système, par réflexion sur l'air, pour trois orientations différentes de l'analyseur [1] :

	A = 107°.	A = 112°50'.	A = 119°20'.
Raie D_2.		22. 8,1	
	23.19,9	23.18,7	23.16,8
	24.35,4	24.36,4	24.37,5
	26. 3,2	26. 7,4	29.10
	27.26	27.27,4	27.28,9
	29. 0,2	28.49,2	28.49
Raie E.		29.15,6	
	30.22,3	30.18,5	30.15,4

[1] Voir p. 193 et 210.

Les différences des nombres des colonnes 2 et 3 aux nombres de la colonne précédente sont

— 1,2	— 1,9
+ 1	+ 1,1
+ 4,2	+ 2,6
+ 1,4	+ 1,5
— 1	— 0,2
— 3,8	— 3,1

Si l'on prend un nombre de franges tel qu'il y ait autant de variations dans un sens que dans l'autre, autant de différences positives que de négatives, on a une somme algébrique sensiblement nulle pour ces différences.

On obtiendrait le même résultat en considérant les franges de l'autre système, intercalées entre les précédentes.

Opérons maintenant par réflexion sur l'alcool et comparons le spectre par réflexion sur l'alcool et le spectre par réflexion sur l'air, l'analyseur étant à 107°, par exemple.

Alcool.		Air.		Différences.	
		$D_2 = 22.\ 8,1$.			
22.35,3		22.34		— 1,3	
	23.18,2		23.19,9		+ 1,7
24. 1,4		24. 2		+ 0,6	
	24.35		24.35,4		+ 0,4
25.19,1		25.17,8		— 1,3	
	26. 4,2		26. 3,2		— 1
26.39,3		26.38		— 1,3	
	27.26,6		27.26		— 0,6
28.11,4		28.11		— 0,4	
	29. 0		29. 0,2		+ 0,2
29.36,8		29.35,6		— 1,2	
	30.24,3		30.22,3		— 2

Il semble bien y avoir ici une différence systématique, les franges par réflexion sur l'air étant après les franges

par réflexion sur l'alcool entre D et E : cette différence moyenne est, d'après ce qui précède, de $0^{\text{div}},5$ environ. La distance de deux franges consécutives de même système étant d'environ 70^{div}, on a, pour variation moyenne de la différence de marche entre D et E, 0,007.

L'expérience a été répétée plusieurs fois : elle indique bien un léger déplacement des bandes relatives à l'alcool par rapport aux bandes relatives à l'air, vers la partie la plus réfrangible du spectre.

J'étudie ensuite les bandes obtenues par polarisation uniradiale. Les franges sont beaucoup plus écartées que précédemment et se déplacent très peu quand on tourne le polariseur. Voici une mesure :

Alcool.		Air.		Différences.	
21.20,1		20.47,7		— 22,4	
	23.36,9		23.15,7		— 21,2
26. 9		25.36,7		— 22,3	
	28.29,7		28. 5,7		— 24,0
31.19,9		30.42,1		— 27,8	
	34. 9,1		33.34		— 25,6
37. 9,8		35.31,3		— 28,5	

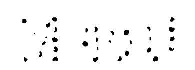
Le calcul précédemment exposé donne pour la valeur de la différence de marche dans cette région (entre D et F) un nombre compris entre 0,091 et 0,094.

Les valeurs indiquées par la théorie varient, pour ces mêmes longueurs d'onde, entre 0,087 et 0,089.

CONCLUSIONS.

1. J'ai, dans ce travail, décrit une méthode expérimentale permettant l'étude de la réflexion cristalline interne. Cette méthode était nouvelle.

La difficulté de polariser le rayon incident dans un azimut uniradial a été tournée par la considération des



deux systèmes de franges obtenus pour les deux azimuts d'extinction de l'analyseur.

2. La considération du retour inverse m'a conduit à une méthode très exacte et d'une application facile, pour reconnaître si une lame cristalline uniaxe est taillée bien parallèle à l'axe optique. Une erreur de 1′ sur la taille est aisée à reconnaître par le procédé que j'indique. Les valeurs obtenues pour les angles de l'axe, pour des lames de quartz données, ont été contrôlées par d'autres procédés que j'ai décrits également, mais qui sont d'un emploi moins commode.

3. Les équations de continuité de la réflexion cristalline et la relation de Mac Cullagh, généralisée par M. Potier, m'ont conduit à quelques résultats vérifiés par l'expérience. Le plus intéressant est l'égalité des différences de phases produites dans la réflexion totale entre deux vibrations réfléchies, quand on passe d'une vibration incidente à la vibration conjuguée. Cette égalité correspond à ce fait analytique que, dans le cas de la réflexion totale, les lignes trigonométriques de l'angle imaginaire d'émergence sont réelles ou purement imaginaires; et le théorème est en défaut quand la réflexion se fait sur un milieu absorbant, auquel cas les lignes trigonométriques de l'angle d'émergence sont des quantités complexes.

L'expérience montre, en effet, que, dans la réflexion totale, les bandes du spectre cannelé résultant de l'interférence des deux ondes réfléchies restent à la même place quand on passe de l'un à l'autre des azimuts de polarisation uniradiale. L'expérience a porté sur des lames de quartz taillées de diverses façons, sur le spath et sur la topaze. Le fait est ainsi vérifié sur un corps fortement biréfringent, et sur un cristal biaxe.

Dans la réflexion sur le mercure, au contraire, les bandes se déplacent quand on passe d'un azimut uniradial à l'autre.

Cette différence, caractéristique entre la réflexion totale sur un milieu transparent et la réflexion métallique, peut s'observer sur les milieux isotropes. J'ai décrit une expérience permettant de la mettre en évidence.

4. Dans la réflexion cristalline interne, comme dans la réflexion entre milieux isotropes, il n'y a pas de différence de phase produite par la réflexion quand la réflexion est partielle.

Dans certains cas particuliers, il y a réflexion simple; le rayon ordinaire donne un rayon ordinaire, et l'extraordinaire un extraordinaire. C'est ce qui a lieu avec une lame de quartz perpendiculaire à l'axe. Les spectres cannelés obtenus par réflexion sur deux liquides différents, pour une polarisation dans un azimut quelconque, sont concordants ou alternés, suivant que l'incidence est comprise entre les incidences de polarisation sur les deux liquides, ou extérieure à ces incidences.

5. Dans le cas général où un rayon incident unique donne deux réfléchis, on a encore des bandes à la même place quand la réflexion se fait sur un milieu isotrope quelconque, pourvu qu'elle soit partielle. Les deux polarisations uniradiales donnent lieu à des spectres concordants ou alternés, suivant les cas.

Sur une lame uniaxe parallèle à l'axe, dont l'orientation cristallographique est donnée et fixe par rapport au plan d'incidence, il existe une valeur de l'incidence, et une seule, telle qu'un des rayons incidents donne un réfléchi unique. C'est, toujours dans ce cas, un réfléchi d'espèce différente (le rayon ordinaire donne un extraordinaire). Cette incidence singulière est comprise entre l'incidence de polarisation et l'angle limite. L'autre rayon incident donne toujours deux réfléchis. C'est en traversant cette incidence singulière que se fait le passage du cas des deux spectres concordants au cas des deux spectres alternés.

6. La mesure de la différence de marche entre les deux

vibrations réfléchies provenant d'une même incidence, dans la réflexion totale, a été faite par la comparaison de la réflexion totale sur l'air et de la réflexion partielle sur l'alcool. On a opéré en particulier sur des lames de quartz parallèles à l'axe, circulaires, pouvant se coller sous divers angles. On a opéré encore sur une lame de spath et sur une lame de quartz oblique. Dans tous les cas, les nombres mesurés ont été identiques aux nombres déduits des équations de la réflexion cristalline, à $\frac{1}{200}$ de longueur d'onde près.

Les lois expérimentales de la réflexion cristalline sont ainsi d'accord avec les principes sur lesquels repose la théorie générale de la réflexion.

DÉFORMATION PRODUITE DANS UN MILIEU ISOTROPE INDÉFINI PAR LE DÉPLACEMENT D'UNE SPHÈRE SOLIDE;

PAR M. MARCEL BRILLOUIN.

INTRODUCTION.

Je me propose de traiter quelques questions d'élasticité destinées à fournir une image des relations possibles entre la matière et l'éther; je choisirai d'abord le cas le plus simple, celui d'une sphère entourée complètement par un milieu isotrope indéfini. Lorsque la sphère n'est soumise à aucune action extérieure, le milieu est homogène sans déformation; mais lorsque sous l'influence d'une force extérieure la sphère est un peu déplacée, le milieu est déformé, et, en général, cette déformation donne naissance à une réaction proportionnelle au déplacement. J'indiquerai l'expression de cette réaction en fonction des

coefficients d'élasticité du milieu : 1° en supposant la sphère encastrée dans le milieu et adhérente ; 2° en supposant la sphère polie ou même fluide ; 3° enfin je montrerai qu'on peut trouver des conditions à la surface de la sphère, telles que les réactions du milieu aux divers points de la surface se compensent rigoureusement, et que la réaction totale du milieu déformé sur la sphère déplacée soit nulle.

L'intérêt de ce dernier cas est évident ; il montre que dans le milieu solide, même en se bornant au cas, seul abordable au calcul, où les actions sont linéaires, il suffit d'imposer certaines conditions à la surface pour rendre possibles des déplacements lents sans résistance. Je dis des déplacements lents ; je ne traiterai aujourd'hui que des questions d'équilibre, mais les questions de mouvement feront l'objet d'un prochain Mémoire ; et, d'ailleurs, il est évident que les solutions correspondant à l'équilibre s'appliquent approximativement aux mouvements limités dont la vitesse est très petite par rapport aux vitesses de propagation des ondes de condensation ou de rotation dans le milieu.

Ce serait mal juger l'intérêt des deux premiers cas (sphère encastrée ou polie) que de les regarder comme sans application possible aux relations de l'éther et de la matière. Il nous est, en effet, impossible de nous représenter un mouvement progressif dans une direction déterminée, comme compatible avec des déformations infiniment petites ; il faut, aussi bien dans le troisième cas que dans les deux premiers, arriver à des conditions telles que la matière du milieu élastique passe de l'avant à l'arrière de la sphère ; et cela est en dehors des conditions écrites dans la théorie ordinaire de l'élasticité, mais se trouve compris dans la théorie de la plasticité dont j'ai donné une ébauche dans les *Annales de l'École Normale*. Sans traiter

ce problème, bien plus difficile au point de vue mathématique, je crois utile d'en dire deux mots pour faire sentir l'intérêt des questions abordées ici. Ce sont les propriétés mêmes du milieu élastique et non plus des conditions à la surface, qui entrent en jeu dans le mouvement progressif; pour qu'il devienne possible, il faut que — par des propriétés analogues à celles de la pression des liquides et des vapeurs près de la saturation — l'accroissement de la déformation amène une sorte de changement d'état, rupture ou fluidité : rupture si la densité tombe à zéro en certains points; fluidité si le coefficient de rigidité s'annule; ce dernier cas paraîtra bien invraisemblable pour l'éther lumineux; mais le premier, celui dans lequel la densité peut tomber à zéro, est moins improbable, si l'on se rappelle que les phénomènes lumineux sont compatibles avec une vitesse de propagation *nulle* (extrêmement petite pour la stabilité) des ondes de condensation.

Quoi qu'il en soit, le mouvement progressif ne peut prendre naissance que dans un milieu plus compliqué que celui que nous étudions ici; c'est lorsque la déformation aura acquis une certaine grandeur fixe que le changement d'état se produira. Or, pour *toutes* les conditions à la surface examinées, la déformation qui correspond à un déplacement donné du centre de la sphère est proportionnelle *au rayon de la sphère,* et non pas, comme on aurait pu le supposer, à son volume. Il en est de même de la réaction du milieu sur la sphère dans les deux premiers cas. Il en résulte que l'action sur un atome peut être énorme par rapport à sa masse; tandis que sur une réunion d'atomes, formant une sphère matérielle, la réaction de l'éther extérieur à la sphère, sur tout l'éther contenu dans la sphère et entraîné avec les atomes qui la constituent — réaction proportionnelle au diamètre de cette sphère — sera prodigieusement petite par rapport à la masse de cette sphère.

Il paraît en effet évident que l'éther intérieur à la sphère ne subira qu'une déformation insignifiante, et pourra être considéré comme faisant un tout solide avec les atomes : il suffit de se représenter une pelote de toile métallique immergée dans un grand vase de gelée; la résistance que cette pelote de toile métallique éprouvera ne différera guère de celle qu'éprouverait une boule de verre de même grandeur extérieure. Ainsi, la résistance que le milieu opposera au mouvement d'une masse de quelque étendue peut être négligeable, et être importante ou énorme sur un atome sphérique de petites dimensions, ou sur un petit nombre d'atomes. Elle peut donc jouer un rôle important dans la théorie des spectres d'émission, des spectres d'absorption et des indices de réfraction, ce que je montrerai dans la suite de ces études; elle peut intervenir dans la théorie des étincelles électriques dans l'air ou dans les tubes à vide. Enfin cette résistance peut jouer un rôle dans la théorie cinétique des gaz et des vapeurs; car il est plus facile d'affirmer que d'établir l'accord des formules convenables au point de vue expérimental avec la théorie cinétique. Jusqu'ici l'introduction du covolume n'a été justifiée par personne que je sache; quand on en arrive là, on abandonne les raisonnements rigoureux et on se livre à d'interminables calculs qui n'aboutissent qu'à une formule approchée, ou bien on se tire d'affaire par une phrase heureusement tournée, qui est une pure et simple affirmation. Malgré sa très grande importance et l'incontestable exactitude des idées générales sur lesquelles elle repose, la théorie cinétique des gaz ne s'oppose nullement — sauf discussion encore à faire — à ce que chaque molécule éprouve dans son mouvement une réaction de la part de l'éther; la permanence de l'état gazeux exige seulement qu'entre l'éther *agité de mouvements d'autant plus énergiques que la température de l'enceinte est plus*

élevée et les molécules en mouvement, l'échange *moyen* d'énergie et de quantité de mouvement soit nul; la réaction, résistante quand la molécule vient d'être violemment lancée, peut être motrice, lorsqu'au moment du choc la molécule arrêtée va moins vite que l'éther qui l'entoure; mais il n'en résulte pas que la compensation se produise pour le viriel moyen, et que le terme provenant des réactions de l'éther et de la matière soit nécessairement nul.

Cela dit pour excuser la longueur de certains calculs que j'ai pourtant réduits le plus possible, j'aborde les questions particulières qui font l'objet de ce premier Mémoire.

1. Les équations de l'équilibre ou du mouvement d'un corps élastique peuvent être satisfaites, comme nous le verrons plus loin, par des déplacements de la forme

$$
(\mathrm{I})\qquad \left\{
\begin{aligned}
u &= P + Qx^2 = P + Qr^2 - Q(r^2 - x^2),\\
v &= \phantom{P+{}} Qxy = + Qxy,\\
w &= \phantom{P+{}} Qxz = + Qxz;\\
u &= (P + Qr^2)\frac{x^2}{r^2} + P\left(1 - \frac{x^2}{r^2}\right),\\
v &= (P + Qr^2)\frac{xy}{r^2} - P\frac{xy}{r^2},\\
w &= (P + Qr^2)\frac{xz}{r^2} - P\frac{xz}{r^2},
\end{aligned}
\right.
$$

P et Q étant deux fonctions de la distance r à l'origine, et au besoin du temps, convenablement choisies. Il est commode d'étudier d'abord quelques propriétés de cette déformation.

1° Aux différents points d'une sphère de rayon r, le déplacement résulte d'une translation commune P et d'un déplacement suivant le rayon, rQx. Nous pouvons encore le regarder comme résultant d'une translation commune

$P + Qr^2$, et d'un déplacement tangentiel, dans le plan méridien qui passe par l'axe Ox, $Qr.\sqrt{r^2 - x^2}$, dirigé de l'axe Ox vers l'équateur; ou enfin comme résultant d'un déplacement radial $(P + Qr^2)\frac{x}{r}$ associé à un déplacement tangentiel, dans le plan méridien, dirigé de l'équateur vers l'axe des x, $P\sqrt{1 - \frac{x^2}{r^2}}$.

Dans cette déformation, une sphère quelconque ayant l'origine pour centre est transportée sans cesser d'être sphérique. En outre, les points situés sur un même méridien glissent, sur ce méridien, d'une quantité proportionnelle au cosinus de la latitude.

A la surface d'une sphère solide de rayon r_0, si *l'adhérence est parfaite*, on aura, en représentant par α le déplacement du centre de celle-ci, qui est aussi le déplacement de tous ses points,

$$\text{(II)} \qquad \alpha = P; \qquad Q = 0 \quad \text{pour} \quad r = r_0.$$

A la surface d'une sphère *polie*, les glissements sont possibles, et la condition géométrique est que le déplacement normal soit le même dans le milieu et dans la sphère :

$$\frac{x}{r}\alpha = \frac{x}{r}(P + Qr^2), \qquad (r = r_0)$$

ou

$$\text{(III)} \qquad \alpha = P + Qr_0^2, \qquad (r = r_0)$$

et cette dernière condition est inévitable, si la sphère centrale reste sphérique.

Enfin, si la sphère centrale était formée d'une matière élastique telle que le déplacement interne puisse être exprimé sous la même forme I, bien qu'avec des fonctions de r différentes, p, q la condition d'encastrement géomé-

trique serait

(II') $\qquad p = \mathrm{P}, \qquad q = \mathrm{Q}, \qquad r = r_0,$

(III') $\qquad \alpha = p + q r_0^2 = \mathrm{P} + \mathrm{Q} r_0^2,$

et la condition géométrique pour que la surface soit polie se réduirait à la dernière (III'), sans que les deux (II') soient nécessaires séparément.

2. On forme facilement les dilatations et rotations : P', Q' désignent les dérivées de P et Q par rapport à r.

$$\frac{\partial u}{\partial x} = \frac{x}{r}(\mathrm{P}' + x^2\mathrm{Q}' + 2x\mathrm{Q}),$$

$$\frac{\partial u}{\partial y} = \frac{y}{r}(\mathrm{P}' + x^2\mathrm{Q}'),$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} = \frac{z}{r}(\mathrm{P}' + x^2\mathrm{Q}');$$

$$\frac{\partial v}{\partial x} = \frac{y}{r}(r\mathrm{Q} + x^2\mathrm{Q}'), \qquad \frac{\partial w}{\partial x} = \frac{z}{r}(r\mathrm{Q} + x^2\mathrm{Q}'),$$

$$\frac{\partial v}{\partial y} = \frac{x}{r}(r\mathrm{Q} + y^2\mathrm{Q}'), \qquad \frac{\partial w}{\partial y} = \frac{xyz}{r}\mathrm{Q}',$$

$$\frac{\partial v}{\partial z} = \frac{xyz}{r}\mathrm{Q}'; \qquad \frac{\partial w}{\partial z} = \frac{x}{r}(r\mathrm{Q} + z^2\mathrm{Q}').$$

D'où

$$\frac{\partial u}{\partial x} + \frac{\partial v}{\partial y} + \frac{\partial w}{\partial z} = \frac{x}{r}(\mathrm{P}' + 4r\mathrm{Q} + r^2\mathrm{Q}'),$$

$$\frac{\partial w}{\partial y} + \frac{\partial v}{\partial z} = 2\frac{xyz}{r}\mathrm{Q}', \qquad \frac{\partial w}{\partial y} - \frac{\partial v}{\partial z} = 0,$$

$$\frac{\partial u}{\partial z} + \frac{\partial w}{\partial x} = \frac{z}{r}(\mathrm{P}' + r\mathrm{Q} + 2x^2\mathrm{Q}'), \qquad \frac{\partial u}{\partial z} - \frac{\partial w}{\partial x} = \frac{z}{r}(\mathrm{P}' - r\mathrm{Q}),$$

$$\frac{\partial v}{\partial x} + \frac{\partial u}{\partial y} = \frac{y}{r}\ \mathrm{P}' + r\mathrm{Q} + 2x^2\mathrm{Q}'), \qquad \frac{\partial v}{\partial x} - \frac{\partial u}{\partial y} = -\frac{y}{r}(\mathrm{P}' - r\mathrm{Q}).$$

En posant

$$\mathrm{P}' + 4r\mathrm{Q} + r^2\mathrm{Q}' = \theta, \qquad \mathrm{P}' + r\mathrm{Q} = \gamma, \qquad \mathrm{P}' - r\mathrm{Q} = \rho,$$

d'où

$$P' = \frac{\gamma + \rho}{2}, \qquad rQ = \frac{\gamma - \rho}{2}, \qquad r^2 Q' = \frac{2\theta - 5\gamma + 3\rho}{2},$$

on obtient les expressions des forces élastiques

$$N_1 = \left[\lambda\theta + \mu(3\gamma - \rho) + \mu\frac{x^2}{r^2}(2\theta - 5\gamma + 3\rho)\right]\frac{x}{r},$$

$$N_2 = \left[\lambda\theta + \mu(\ \gamma - \rho) + \mu\frac{y^2}{r^2}(2\theta - 5\gamma + 3\rho)\right]\frac{x}{r},$$

$$N_3 = \left[\lambda\theta + \mu(\ \gamma - \rho) + \mu\frac{z^2}{r^2}(2\theta - 5\gamma + 3\rho)\right]\frac{x}{r},$$

$$T_1 = \mu\frac{xyz}{r^3}(2\theta - 5\gamma + 3\rho),$$

$$T_2 = \mu\frac{z}{r}\left[\gamma + \frac{x^2}{r^2}(2\theta - 5\gamma + 3\rho)\right],$$

$$T_3 = \mu\frac{y}{r}\left[\gamma + \frac{x^2}{r^2}(2\theta - 5\gamma + 3\rho)\right].$$

θ est la dilatation cubique maximum sur la sphère de rayon r; on l'observe au pôle. γ et ρ sont le glissement et la double rotation maximum sur la même sphère; on les trouve à l'équateur.

Pour un milieu à élasticité gyrostatique, comme l'éther de Thomson [1], et, de plus, compressible, ces forces seraient

$$X_x = Y_y = Z_z = \lambda'\frac{x}{r}\theta,$$

$$Y_x = -X_y = -\mu\frac{y}{r}\rho; \quad Z_x = -X_z = -\mu\frac{z}{r}\rho; \quad Y_z = Z_y = 0.$$

3. Formons les expressions des forces élastiques sur un élément de surface d'une sphère de rayon r; les projec-

---

[1] Sir W. Thomson, *Conférences et Allocutions publiques*, note IV, p. 327. Gauthier-Villars et fils.

tions sur les trois axes sont

$$
\text{(IV)}\quad
\left\{
\begin{aligned}
X &= \frac{x}{r}N_1 + \frac{y}{r}T_3 + \frac{z}{r}T_2 \\
&= \mu\gamma + \frac{x^2}{r^2}([\lambda + 2\mu)\theta + \mu(2\rho - 3\gamma)], \\
Y &= \frac{x}{r}T_3 + \frac{y}{r}N_1 + \frac{z}{r}T_1 \\
&= \frac{xy}{r^2}([\lambda + 2\mu)\theta + \mu(2\rho - 3\gamma)], \\
Z &= \frac{x}{r}T_2 + \frac{y}{r}T_1 + \frac{z}{r}N_3 \\
&= \frac{xz}{r^2}[(\lambda + 2\mu)\theta + \mu(2\rho - 3\gamma)].
\end{aligned}
\right.
$$

On peut décomposer cette force comme on a fait pour le déplacement, soit en une force constante $\mu\gamma$ suivant Ox et une force radiale, $\frac{x}{r}[(\lambda + 2\mu)\theta + \mu(2\rho - 3\gamma)]$, soit en une force radiale $\frac{x}{r}[(\lambda + 2\mu)\theta + 2\mu(\rho - \gamma)]$, et une force tangentielle $\mu\gamma\sqrt{1 - \frac{x^2}{r^2}}$, suivant le méridien vers le pôle.

Pour la sphère solide *polie*, la condition dynamique à la surface est que la composante tangentielle soit nulle

$$\gamma = 0, \qquad (r = r_0).$$

Pour la sphère élastique, il faut que les forces soient continues, c'est-à-dire que $\mu\gamma$ et $(\lambda + 2\mu)\theta + 2\mu\rho$ soient continues; en particulier pour la sphère élastique polie, la valeur commune de $\mu\gamma$ serait o.

Pour un milieu gyrostatique, on aurait

$$
\text{(V)}\quad
\left\{
\begin{aligned}
X &= \mu\rho + \frac{x^2}{r^2}(\lambda'\theta - \mu\rho) \\
Y &= \frac{xy}{r^2}(\lambda'\theta - \mu\rho), \\
Z &= \frac{xz}{r^2}(\lambda'\theta - \mu\rho),
\end{aligned}
\right.
$$

c'est-à-dire une composante radiale $\lambda'\theta.\frac{x}{r}$, et une $\mu\rho\sqrt{1-\frac{x^2}{r^2}}$ suivant la tangente au méridien vers le pôle.

4. Par raison de symétrie, ces forces appliquées à la surface entière de la sphère donnent une résultante unique $\mathcal{X}$ dirigée suivant l'axe des x, sans couple.

$$\mathcal{X}=\int_{-r_0}^{+r_0} 2\pi r_0\,dx.\mathrm{X},$$

$$\mathcal{X}=\frac{4\pi r_0^2}{3}[(\lambda+2\mu)\theta_0+2\mu\rho_0],$$

ou, en mettant en évidence la masse M du milieu qui occuperait le volume de la sphère, et les vitesses de propagation Ω et ω des ondes de condensation et de rotation dans le milieu

$$\mathcal{X}=\mathrm{M}\left(\Omega^2\frac{\theta_0}{r_0}+2\omega^2\frac{\rho_0}{r_0}\right).$$

$\theta_0, \rho_0, \gamma_0$ désignent les valeurs que prennent θ, ρ, γ pour r égal à r_0.

Pour l'éther gyrostatique, même expression.

$$\mathcal{X}=\frac{4\pi r_0^2}{3}(\lambda'\theta_0+2\mu\rho_0)=\mathrm{M}\left(\Omega^2\frac{\theta_0}{r_0}+2\omega^2\frac{\rho_0}{r_0}\right).$$

La condition pour que la résultante soit nulle, c'est donc que le quadruple de la rotation à l'équateur $2\rho_0$ et la dilatation cubique au pôle θ_0 soient de signe contraire et dans le rapport inverse des carrés des vitesses de propagation correspondantes. Les composantes radiale et tangentielle de la force en chaque point de la surface sont alors

$$-\frac{2x}{r}\mu\gamma_0 \quad \text{et} \quad +\sqrt{1-\frac{x^2}{r^2}}\mu\gamma_0.$$

Éther gyrostatique :

$$-\frac{2x}{r}\mu\rho_0, \quad +\sqrt{1-\frac{x^2}{r^2}}\mu\rho_0.$$

Pour voir la condition élémentaire correspondante à la surface, il faut connaître P et Q en fonction de r (n° 9).

5. Tout ce qui précède est la conséquence de la forme (I) du déplacement, à chaque instant, et s'applique aussi bien lorsque l'état est variable, P et Q dépendant du temps, que lorsqu'il y a équilibre; je ne m'occuperai aujourd'hui que du cas où il y a équilibre.

Les équations connues de l'équilibre d'un milieu élastique isotrope peuvent se mettre sous la forme (VII)

$$\Omega^2 \frac{\partial}{\partial x}\left(\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}\right)+\omega^2 \frac{\partial}{\partial z}\left(\frac{\partial u}{\partial z}-\frac{\partial w}{\partial x}\right)-\omega^2 \frac{\partial}{\partial y}\left(\frac{\partial v}{\partial x}-\frac{\partial u}{\partial y}\right)=\Xi,$$

en appelant Ξ, H, Z les composantes de la force extérieure par unité de masse; Ω et ω sont les vitesses de propagation des ondes longitudinales et transversales. Sur le milieu extérieur, nous supposons essentiellement qu'il ne s'exerce aucune action directe; mais il n'en est pas de même sur la matière de la sphère; lorsque celle-ci est élastique, nous lui appliquerons des équations telles que (VII), mais avec des vitesses de propagation différentes, Ω' et ω'.

Nous supposerons la force extérieure appliquée uniformément dans la masse, ce qui donnera, en désignant par m la masse totale de la matière de la sphère,

$$\Xi = \frac{X}{m}; \qquad \mathrm{H} = 0; \qquad \mathrm{Z} = 0.$$

Substituons dans ces équations (VII) les expressions adoptées au n° 2 :

$$\frac{\partial u}{\partial x}+\frac{\partial v}{\partial y}+\frac{\partial w}{\partial z}=\frac{x}{r}\theta;$$

$$\frac{\partial w}{\partial y}-\frac{\partial v}{\partial z}=0; \qquad \frac{\partial u}{\partial z}-\frac{\partial w}{\partial x}=\frac{z}{r}\rho; \qquad \frac{\partial v}{\partial x}-\frac{\partial u}{\partial y}=-\frac{y}{r}\rho,$$

il vient

$$\text{VIII.}\quad\left\{\begin{aligned}&\frac{\Omega^2\theta+\omega^2\left[2\rho+r^2\left(\frac{\rho}{r}\right)'\right]}{r}+\frac{x^2}{r}\left(\frac{\Omega^2\theta-\omega^2\rho}{r}\right)'=\Xi,\\&\frac{xy}{r}\left(\frac{\Omega^2\theta-\omega^2\rho}{r}\right)'=0,\\&\frac{xz}{r}\left(\frac{\Omega^2\theta-\omega^2\rho}{r}\right)'=0.\end{aligned}\right.$$

l'accent désignant toujours les dérivées par rapport à r.

D'où l'on tire d'abord

$$\Omega^2\theta-\omega^2\rho=\mathrm{A}r,$$

puis, par une intégration facile,

$$\omega^2\rho=\frac{\Xi-\mathrm{A}}{3}r+\frac{2\mathrm{B}}{r^2},\qquad \Omega^2\theta=\frac{\Xi+2\mathrm{A}}{3}r+\frac{2\mathrm{B}}{r^2}.$$

Formons ensuite l'équation en Q :

$$\theta-\rho=r^2\mathrm{Q}'+5r\mathrm{Q}=\left(\frac{\Xi+2\mathrm{A}}{\Omega^2}-\frac{\Xi-\mathrm{A}}{\Omega^2}\right)\frac{r}{3}+\frac{2\mathrm{B}}{r^2}\left(\frac{1}{\Omega^2}-\frac{1}{\omega^2}\right);$$

d'où

$$\mathrm{Q}=\frac{1}{15}\left(\frac{\Xi+2\mathrm{A}}{\Omega^2}-\frac{\Xi-\mathrm{A}}{\omega^2}\right)+\frac{\mathrm{B}}{r^3}\left(\frac{1}{\Omega^2}-\frac{1}{\omega^2}\right)+\frac{3\mathrm{C}}{r^5},$$

puis

$$\mathrm{P}=\left(\frac{\Xi+2\mathrm{A}}{5\Omega^2}+\frac{4}{5}\,\frac{\Xi-\mathrm{A}}{\omega^2}\right)\frac{r^2}{6}+\mathrm{D}-\frac{\mathrm{B}}{r}\left(\frac{1}{\Omega^2}+\frac{1}{\omega^2}\right)-\frac{\mathrm{C}}{r^3}.$$

A, B, C, D sont les constantes d'intégration.

Milieu extérieur, sans force extérieure, sans déplacement à l'infini.

$$\Xi=\mathrm{A}=\mathrm{D}=0,$$

$$(\text{IX})\quad \mathrm{P}=-\frac{\mathrm{B}}{r}\left(\frac{1}{\Omega^2}+\frac{1}{\omega^2}\right)-\frac{\mathrm{C}}{r^3},\qquad \mathrm{Q}=\frac{\mathrm{B}}{r^3}\left(\frac{1}{\Omega^2}-\frac{1}{\omega^2}\right)+\frac{3\mathrm{C}}{r^5};$$

$$\gamma=\frac{2\mathrm{B}}{r^2\Omega^2}+\frac{6\mathrm{C}}{r^4}.$$

Matière de la sphère élastique, Ω', ω'; le déplacement est fini au centre (a, d constantes d'intégration) :

$$B = C = 0,$$

$$(X)\left\{\begin{aligned} p &= \left(\frac{\Xi + 2a}{5\Omega'^2} + \frac{4}{5}\,\frac{\Xi - a}{\Omega'^2}\right)\frac{r^2}{6} + d, \\ q &= \frac{1}{15}\left(\frac{\Xi + 2a}{\Omega'^2} - \frac{\Xi - a}{\omega'^2}\right), \end{aligned}\right.$$

$$\omega'^2 \rho = \frac{\Xi - a}{3}\, r, \qquad \Omega'^2 \theta = \frac{\Xi + 2a}{3}\, r,$$

$$\gamma = \frac{r}{3}\left(\frac{2\Xi + 4a}{5\Omega'^2} + \frac{3}{5}\,\frac{\Xi - a}{\omega'^2}\right).$$

Mêmes équations, mêmes fonctions pour l'éther gyrostatique.

6. — *Sphère rigide encastrée.* — Les conditions (n° 1)

$$\frac{B}{r_0^3}\left(\frac{1}{\Omega^2} - \frac{1}{\omega^2}\right) + \frac{3C}{r_0^5} = 0,$$

$$-\frac{B}{r_0}\left(\frac{1}{\Omega^2} + \frac{1}{\omega^2}\right) - \frac{C}{r_0^3} = \alpha$$

donnent

$$B = -\frac{3}{2}\,\frac{\omega^2\Omega^2}{\omega^2 + 2\Omega^2}\, r_0\alpha, \qquad C = \frac{\omega^2 - \Omega^2}{\omega^2 + 2\Omega^2}\,\frac{r_0^3}{2}\,\alpha.$$

La réaction du milieu sur la sphère est

$$X = -\frac{M}{r_0^3}\cdot 9\,\frac{\omega^2\Omega^2}{\omega^2 + 2\Omega^2}\, r_0\alpha = -\frac{4\pi}{3}\,\delta\cdot 9\,\frac{\omega^2\Omega^2}{\omega^2 + 2\Omega^2}\, r_0\alpha,$$

δ étant la densité du milieu, de l'éther.

Rien à changer dans le cas d'un milieu gyrostatique.

Sphère élastique encastrée. — Les conditions géométriques sont (n° 1)

$$\frac{\Xi + 2a}{15\Omega'^2} - \frac{\Xi - a}{15\,\omega'^2} = \frac{B}{r_0^3}\,\frac{\omega^2 - \Omega^2}{\omega^2\Omega^2} + \frac{3C}{r_0^5},$$

$$\alpha = d + r_0^2\left(\frac{\Xi + 2a}{10\,\Omega'^2} + \frac{\Xi - a}{15\,\omega'^2}\right) = -\frac{2B}{r_0\,\omega^2} + \frac{2C}{r_0^3}$$

La continuité des forces élastiques donne, en se rappelant que les densités de la matière et du milieu sont respectivement proportionnelles à la masse m de la sphère et à la masse M du même volume d'éther :

$$\mathrm{M}\,\omega^2\left(\frac{2\mathrm{B}}{r_0^3\,\Omega^2}+\frac{6\mathrm{C}}{r_0^4}\right)=m\,\omega'^2\left[\frac{2\Xi+4a}{15\,\Omega'^2}+\frac{3(\Xi-a)}{15\,\omega'^2}\right]r_0,$$

$$\mathcal{X}=\mathrm{M}\frac{6\mathrm{B}}{r_0^3}=m\Xi.$$

On en tire l'expression suivante de la résistance en fonction du déplacement du centre :

$$=\frac{-9\alpha\mathrm{M}\dfrac{\omega^2\Omega^2}{r_0^2}\left[m\,\omega'^2\left(\dfrac{3\,\Omega'^2}{\omega'^2}-4\right)+\mathrm{M}\,\omega^2\left(2\,\dfrac{\Omega'^2}{\omega'^2}+4\right)\right]}{m\omega'^2\left(\dfrac{3\,\Omega'^2}{\omega'^2}-4\right)(2\Omega^2+\omega^2)+6\mathrm{M}\,\omega^2\left[2\,\omega^2+\Omega^2+(\omega^2+\Omega^2)\,\dfrac{\Omega'^2}{\omega'^2}\right]}.$$

puis

$$\mathrm{B}=\frac{r_0^3\,\mathcal{X}}{6\mathrm{M}},\qquad \Xi=\frac{\mathcal{X}}{m},$$

$$\mathrm{C}=\alpha\,\frac{r_0^3}{2}+\mathcal{X}\,\frac{r_0^5}{6\mathrm{M}\,\omega^2},$$

$$d=\frac{\alpha}{4}\left[1-6\,\frac{\mathrm{M}\,\omega^2}{m\,\omega'^2}\right]-\frac{\mathcal{X}}{6\mathrm{M}}\,\frac{2\,\Omega^2+\omega^2+2\,\dfrac{\mathrm{M}\,\omega^2}{m\,\omega'^2}(3\,\Omega^2+\omega^2)}{\omega^2\,\Omega^2}\,\frac{r_0^2}{2}.$$

$$a=\left\{\begin{aligned}&\frac{45\,\alpha}{4\,r_0^2}\,\omega'^2\,\Omega'^2\,\frac{1+2\,\dfrac{\mathrm{M}\,\omega^2}{m\,\omega'^2}}{3\,\omega'^2-\Omega'^2},\\&+\frac{\mathcal{X}}{2\mathrm{M}\,\omega^2}\cdot\frac{\omega'^2\,\Omega'^2}{3\,\omega'^2-\Omega'^2}\left[5+\frac{5\,\omega^2}{2\,\Omega^2}\right.\\&\qquad\left.+\frac{\mathrm{M}\,\omega^2}{m\,\omega'^2}\left(13+5\,\frac{\omega^2}{\Omega^2}-3\,\frac{\omega'^2}{\Omega'^2}\right)\right].\end{aligned}\right.$$

Dans ces dernières expressions, on substituera $\mathcal{X}$ en α, ou α en $\mathcal{X}$, suivant qu'on voudra garder en évidence comme variable le déplacement ou la réaction.

La déformation tant interne qu'externe est ainsi com-

plètement déterminée par des formules plus compliquées que pour la sphère rigide, mais présentant le même caractère; la résistance est proportionnelle au déplacement et au *rayon* de la sphère.

7. *Sphère rigide polie.* — Les conditions à la surface

$$-\frac{2B}{r_0\omega^2}+\frac{2C}{r_0^3}=\alpha,$$
$$\frac{2B}{r_0^2\Omega^2}+\frac{6C}{r_0^4}=0.$$

D'où

$$\begin{cases} B=-\frac{3}{2}\frac{\omega^2\Omega^2}{3\Omega^2+\omega^2}r_0\alpha, \qquad C=+\frac{1}{2}\frac{\omega^2}{3\Omega^2+\omega^2}r_0^3\alpha, \\ X=-9\frac{M}{r_0^3}\frac{\omega^2\Omega^2}{3\Omega^2+\omega^2}r_0\alpha. \end{cases}$$

Le déplacement tangentiel est

$$\frac{3\Omega^2+2\omega^2}{3\Omega^2+\omega^2}\frac{\alpha}{2}\sqrt{1-\frac{x^2}{r^2}}.$$

Sphère élastique polie. — Les conditions à la surface sont les précédentes pour le milieu extérieur; pour la matière interne, ce sont les suivantes :

$$d+\left(\frac{\Xi+2a}{10\Omega'^2}+\frac{\Xi-a}{15\omega'^2}\right)r_0^2=\alpha,$$
$$\frac{r_0}{15}\left[2\frac{\Xi+2a}{\Omega'^2}+3\frac{\Xi-a}{\omega'^2}\right]=0,$$
$$\Xi=\frac{X}{m}.$$

D'où

$$\begin{cases} a=-9\frac{3\Omega'^2+2\omega'^2}{3\Omega'^2-4\omega'^2}\times\frac{M}{m}\frac{\omega^2\Omega^2}{3\Omega^2+\omega^2}\frac{X}{r_0^2}, \\ d=\left[1+\frac{9}{2}\frac{M}{m}\frac{\omega^2\Omega^2}{(3\Omega'^2-4\omega'^2)(3\Omega^2+\omega^2)}\right]\alpha. \end{cases}$$

Le déplacement tangentiel de la sphère interne est dif-

férent de celui du milieu extérieur et a pour expression

$$\left(1-\frac{9M}{m}\frac{\omega^2\Omega^2}{(3\Omega'^2-4\omega'^2)(3\Omega^2+\omega^2)}\right)\alpha\sqrt{1-\frac{x^2}{r^2}}.$$

8. *Sphère fluide.* — La manière la plus simple de réaliser le cas de la sphère polie est de supposer la matière de cette sphère fluide; il suffit pour cela d'annuler l'élasticité de torsion ou la vitesse de propagation ω'^2 des ondes transversales dans la matière de la sphère. On obtient ainsi

$$a=-9\frac{M}{m}\frac{\omega^2\Omega^2}{3\Omega^2+\omega^2}\frac{\alpha}{r_0^2}=\Xi.$$

$$d=\left[1-\frac{3}{2}\frac{M\Omega^2}{m\Omega'^2}\frac{\omega^2}{3\Omega^2+\omega^2}\right]\alpha.$$

En annulant ω'^2, nous supprimons les forces élastiques tangentielles, et nous ne laissons subsister qu'une pression normale, indépendante de l'orientation de l'élément de surface auquel elle est appliquée, mais variable d'un point à l'autre dans le liquide. Toutefois, cela n'apprend rien sur la grandeur de la rotation ρ en chaque point; les formules la laissent, comme de juste, indéterminée

$$\rho=\frac{r}{3}\frac{\Xi-a}{\omega'^2}=\frac{r}{3}\frac{0}{0},$$

et l'examen détaillé de la question montre qu'en effet on peut prendre ρ égal à cr, c restant arbitraire; on a alors dans tout l'intérieur :

$$p=\alpha\left[1-\frac{M\Omega^2}{m\Omega'^2}\frac{\omega^2}{3\Omega^2+\omega^2}\frac{3}{2}\left(1+\frac{3}{5}\frac{r^2}{r_0^2}\right)\right]+\frac{2}{5}cr^2,$$

$$q=-\frac{9}{5}\frac{M\Omega^2}{m\Omega'^2}\frac{\omega^2}{3\Omega^2+\omega^2}\frac{\alpha}{r_0^2}-\frac{c}{5},$$

et il suffit de prendre $c=0$ pour avoir le déplacement sans rotation élémentaire qui peut seul se produire à partir

du repos dans un fluide complètement dépourvu de viscosité.

Liquide incompressible. — Ω'^2 infini; $\Omega'^2\theta$ fini quelconque. Cela ne change pas l'expression de a, mais d se réduit à α et les fonctions p, q deviennent respectivement $\alpha + \frac{2}{5}cr^2$, et $-\frac{c}{5}$.

Fluide de même compressibilité cubique que le milieu extérieur. — Le coefficient de compressibilité cubique du fluide est proportionnel à $m\Omega'^2$ et celui du milieu extérieur à $M\frac{3\Omega^2-4\omega^2}{3}$,

$$m\Omega'^2 = M\frac{3\Omega^2-4\omega^2}{3}.$$

Il n'en résulte aucune simplification notable des formules, non plus que de l'hypothèse de l'égalité des densités du liquide et du milieu solide ($M = m$).

Milieu gyrostatique (*Résistance nulle*).

$$\frac{-2B}{r_0\omega^2} + \frac{2C}{r_0^3} = \alpha. \qquad \frac{2B}{r_0^2\omega^2} = 0.$$

D'où

$$B = 0, \qquad C = \frac{\alpha r_0^3}{2}, \qquad X = 0.$$

Dans le milieu gyrostatique, la sphère polie ou fluide peut se déplacer sans résistance. La dilatation cubique et la rotation sont nulles partout; le déplacement du milieu dérive d'un potentiel, sans compression. Rigide, élastique, fluide ou gyrostatique, la sphère se transporte sans aucune déformation ni rotation.

9. *Sphère rigide mobile sans résistance.* — La condition $X = 0$ donne de suite

$$B = 0, \qquad C = \frac{\alpha}{2}r_0^3, \qquad \gamma_0 = \frac{3\alpha}{r_0}.$$

La dilatation cubique θ_0 et la rotation ρ_0 sont nulles à

la surface de la sphère, le glissement seul subsiste. La force en chaque point de la surface se compose d'une force normale (traction)

$$-2\frac{x}{r_0}\frac{3\mu\alpha}{r_0}$$

et d'une force tangente au méridien, vers le pôle,

$$+\sqrt{1-\frac{x^2}{r^2}}\,\frac{3\mu\alpha}{r_0}.$$

De même le déplacement du milieu à la surface se compose d'un déplacement normal (extérieur)

$$+\frac{x}{r_0}\alpha$$

et d'un déplacement tangent au méridien, vers le pôle :

$$-\sqrt{1-\frac{x^2}{r^2}}\,\frac{\alpha}{2}.$$

En chaque point de la surface limite du milieu, le déplacement est directement opposé à la force élastique et lui est proportionnel. Nous ne connaissons, il est vrai, aucune matière qui jouisse de pareilles propriétés superficielles; on peut toutefois en rapprocher la relation généralement admise entre la force tangentielle et la vitesse tangentielle d'un fluide le long d'une paroi.

Une autre singularité, c'est que le coefficient de proportionnalité de cette force au déplacement est en raison inverse du rayon de la sphère. Cela nous indique nettement que nous n'avons pas atteint la véritable loi élémentaire; mais cela nous apprend en même temps où il faut la chercher. Nous connaissons d'autres phénomènes superficiels dans lesquels se produit une variation brusque de pression, normale il est vrai, inversement proportionnelle au rayon de courbure de la surface sphérique : ce sont les

phénomènes capillaires. De même que la pression hydrostatique ne donne pas tout pour des éléments de surface qui aboutissent à la surface limite d'un liquide, de même les forces élastiques ordinaires sont incomplètes près de la surface limite d'un solide, et pour les mêmes raisons; il faut les compléter. Mais c'est là un point assez important de la théorie de la capillarité pour être traité à part : quoi qu'on en dise et répète depuis Laplace et Gauss, la théorie n'exige nullement que l'angle de raccordement d'un solide et d'un liquide qui ne le mouille pas ait une valeur fixe (abstraction faite de toute variation électrique); au contraire elle exige, comme je l'enseigne depuis près de dix ans, que cet angle de raccordement soit variable, avec la manière dont la position d'équilibre est atteinte, car l'équilibre de la courbe superficielle du solide est un équilibre élastique, avec une tension superficielle, oblique à la surface, et variable suivant la déformation de cette surface, tandis que l'équilibre de la couche liquide est un équilibre convectif indépendant des états antérieurs. Je reviendrai prochainement sur ce sujet.

La condition à la surface serait réalisée si celle-ci était formée d'un très grand nombre de petits corps indépen dants les uns des autres, rattachés à leur position initiale par des ressorts de force $\frac{6\mu}{n}\frac{1}{r_0}$ (en appelant n le nombre de petits corps par unité de surface).

On peut déplacer sans résistance dans un milieu une sphère rigide dont la surface transmet une réaction égale au produit de son déplacement par l'inverse du rayon de courbure et par six fois le coefficient de torsion $\mu\left(=\omega^2 . \frac{3M}{4\pi r_0^3}\right)$ *du milieu, et directement au déplacement du point considéré de la surface.*

Sphère élastique sans résistance. — Il n'y a rien à changer à ce qui précède en ce qui concerne le milieu extérieur et la surface limite; il reste à chercher la défor-

mation de la sphère élastique. La continuité du déplacement normal et la continuité des forces donnent

$$d + a\frac{r_0^2}{15}\frac{3\omega'^2 - \Omega'^2}{\omega'^2\Omega'^2} = \alpha,$$

$$\Xi = 0, \qquad a.m\omega'^2.\frac{r_0}{15}\frac{4\omega'^2 - 3\Omega'^2}{\omega'^2\Omega'^2} = \frac{3M\omega^2}{r_0}\alpha.$$

D'où

$$a = 45\frac{M}{m}\frac{\omega^2.\Omega'^2}{4\omega'^2 - 3\Omega'^2}\frac{\alpha}{r_0^2}.$$

$$d = \alpha\left[1 - 3\frac{M\omega^2}{m\omega'^2}\frac{3\omega'^2 - \Omega'^2}{4\omega'^2 - 3\Omega'^2}\right].$$

Le déplacement tangentiel n'est pas le même que dans le milieu extérieur, il a pour expression

$$\left(1 - 3\frac{M\omega^2}{m\omega'^2}\frac{2\omega'^2 + \Omega'^2}{4\omega'^2 - 3\Omega'^2}\right)\alpha\sqrt{1 - \frac{x^2}{r^2}}.$$

Comme pour le cas de la sphère solide mobile sans résistance, je renvoie à un autre Mémoire l'examen détaillé des conditions élémentaires à la surface.

Milieu gyrostatique de Thomson. — Le cas actuel est identique à celui de la sphère polie.

En résumé, la réaction de l'éther sur la sphère déplacée est égale au produit du déplacement du centre par le rayon de la sphère et par un coefficient, que certaines conditions à la surface peuvent annuler.

Mai 1893.

DÉCOMPOSITION DES ALUMINATES ALCALINS EN PRÉSENCE DE L'ALUMINE OU DE L'ACIDE CARBONIQUE. — PRÉPARATION INDUSTRIELLE DE L'ALUMINE;

PAR M. ALFRED DITTE.

I. — ALUMINATE DE POTASSE.

Action de l'eau. — On sait que l'hydrate d'alumine est soluble à froid dans une dissolution de potasse, mais cette solubilité diffère beaucoup avec la nature de l'alumine considérée, car, au moment où on le précipite d'un de ses sels, cet oxyde n'est pas identique à ce qu'il est devenu quelque temps après; conservé sous l'eau, il éprouve des modifications plus ou moins profondes, qui sont accompagnées de changements corrélatifs de l'ensemble de ses propriétés. Si l'on considère par exemple de l'alumine précipitée à froid d'une solution étendue de sulfate par un léger excès d'ammoniaque, et bien lavée pour la débarrasser des substances salines qui l'imprègnent, elle se présente d'abord sous la forme d'une gelée volumineuse et translucide; mais, conservée sous l'eau, elle perd peu à peu cette apparence, diminue de volume, et devient d'un blanc mat; on peut alors la filtrer et la laver facilement; examinée au microscope, elle présente l'aspect de petits grains blancs non cristallisés, qui, séchés dans l'air sec à la température ordinaire, laissent une poudre blanche dont la composition correspond à la formule

$$Al^2O^3,3H^2O.$$

Le même hydrate peut prendre naissance quand on décompose certains aluminates par l'eau, mais alors il est cristallisé comme l'est la *gibbsite* ou *hydrargillite* qu'on

rencontre dans la nature; sous ces deux aspects, grenu ou cristallisé, la solubilité de l'alumine dans les solutions de potasse est très différente; on trouve par exemple dans un litre de liqueur froide :

Potasse............	13gr	28gr	44gr
Alumine grenue.....	0,400	1,30	»
Alumine cristallisée..	0,250	0,500	0,650

Avec des liqueurs alcalines plus concentrées, la dissolution de l'alumine n'est plus due à un simple fait de solubilité; en effet, cet oxyde se combine à la potasse et c'est en le traitant par un excès de cette base, et faisant évaporer le produit de l'opération que M. Fremy a obtenu, en beaux cristaux très nets et très brillants, l'aluminate $Al^2O^3, K^2O, 3H^2O$.

Cet aluminate est très soluble dans l'eau, et, de plus, l'alumine jouant le rôle d'un acide faible, l'eau décompose le sel en question; quand il a été purifié avec soin de manière à le débarrasser le mieux possible de l'excès de potasse qui se trouvait dans les eaux mères, on constate que plus il est pur, plus il est difficile à dissoudre, même dans une petite quantité d'eau; au lieu d'une solution limpide, on obtient toujours une solution plus ou moins troublée par de l'alumine séparée. Examinons d'abord la manière dont cette décomposition s'effectue :

Soit une certaine quantité d'aluminate de potasse mise en présence d'eau froide en excès, le sel se dissout en donnant une liqueur trouble, il y a séparation d'alumine qui se dépose et de potasse qui se dissout, jusqu'à ce que soit atteint l'équilibre qui correspond à la température de l'expérience. La solution filtrée au bout de quelques instants passe tout à fait transparente, mais elle est dans un état d'équilibre instable; elle se trouble de nouveau au bout de quelques minutes, de l'alumine se sépare encore, et si la dissolution est conservée dans un vase fermé, on

observe que le dépôt d'alumine augmente graduellement; au bout d'une heure, il s'est déjà formé contre la paroi du vase un enduit adhérent constitué par de petits cristaux transparents, accolés les uns aux autres et qui augmentent peu à peu, de manière à revêtir bientôt d'une couche opaque la paroi intérieure du flacon. L'aluminate se décompose peu à peu et tandis que la quantité de potasse, libre ou combinée, que la liqueur contient reste constante, la proportion d'alumine dissoute va sans cesse en diminuant; on trouve par exemple avec une solution d'aluminate filtrée au bout de quelques instants, puis abandonnée dans un vase clos à la température ordinaire, les quantités ci-dessous d'alumine et d'alcali dans un litre de liqueur :

Durée de l'expérience.	Alumine dissoute.	Potasse totale dissoute.
	gr	gr
48 heures	4,9	10,8
5 jours	2,8	»
8 »	2,5	»
12 »	2,2	»

La décomposition de l'aluminate peut d'ailleurs être observée sans avoir recours à la préparation du sel pur et en présence d'autres substances salines qui n'interviennent pas dans le phénomène; si l'on prend une solution étendue d'un sel quelconque d'alumine, sulfate, azotate, chlorure, etc., et qu'on lui ajoute peu à peu une solution étendue de potasse, celle-ci détermine d'abord la formation d'un précipité d'hydrate d'alumine qui se redissout dans l'excès d'alcali, et si l'on cesse d'ajouter de la potasse alors qu'il reste seulement quelques traces d'oxyde en suspension, on a une liqueur qui, abandonnée en vase clos, donne, au bout d'un temps qui varie avec sa concentration, un dépôt d'alumine; celle-ci forme au fond du vase une couche d'un blanc mat et, contre les parois, un

enduit en général très adhérent, constitués l'un et l'autre par l'hydrate cristallisé $Al^2O^3, 3H^2O$; le dépôt augmente peu à peu et sa formation se ralentit à mesure que la quantité d'alumine en dissolution devient moindre.

Pour nous rendre compte de ce qui se passe dans nos liqueurs, considérons une solution étendue d'un sel d'alumine, et ajoutons-y de la potasse qui la détruit en précipitant de l'alumine et qui redissout ensuite cette dernière; il se forme de l'aluminate de potasse, mais comme celui-ci est décomposé par l'eau, l'union de l'alumine et de l'alcali demeure toujours incomplète et la dissolution contient, avec de l'aluminate, une certaine quantité de potasse libre et une certaine proportion d'alumine hydratée qu'on peut regarder comme simplement dissoute dans cette potasse; si l'on ajoute de l'alcali, de manière à faire disparaître les dernières traces d'alumine précipitée, c'est-à-dire de façon à avoir un excès d'alcali, si faible d'ailleurs que soit cet excès, la liqueur est plus riche en potasse libre que le serait celle qui proviendrait de la décomposition d'aluminate pur par l'eau, une fois l'équilibre atteint; par conséquent, la température demeurant invariable ainsi que la concentration de la liqueur, la décomposition de l'aluminate dissous ne saurait avoir lieu, et, en effet, une telle liqueur peut être conservée des mois entiers en vase clos sans qu'il se dépose d'alumine.

Il n'en sera plus de même si, la quantité de potasse ajoutée étant insuffisante pour dissoudre la totalité de l'alumine gélatineuse, quelque trace de cette matière reste en suspension dans le liquide; la composition de celui-ci est alors exactement celle qui répond à l'équilibre entre l'eau et l'aluminate à la température considérée. Si celle-ci n'est pas rigoureusement constante dans toute la masse, si elle s'élève si peu que ce soit en un de ses points, un peu d'aluminate se décomposera en ce point en donnant de l'alumine, qui, dans ces conditions,

se dépose cristallisée ([1]), et l'apparition d'un seul cristal de celle-ci suffit pour rompre l'équilibre. En effet, l'alumine purement dissoute dans la potasse libre, et qui y est plus soluble que l'hydrate cristallisé, se comporte au contact des cristaux comme le ferait une solution sursaturée de cet hydrate : elle cristallise en partie, et comme, cela faisant, elle se transforme en hydrate moins soluble que l'alumine primitivement dissoute dans la même liqueur alcaline, elle sort du champ de réaction et ne joue plus aucun rôle appréciable dans l'équilibre chimique de la dissolution; elle se comporte absolument comme le fait l'hydrate de peroxyde de fer qui se sépare lors de la décomposition d'un de ses sels par l'eau, et qui, éprouvant une série de transformations, à la suite desquelles il devient insoluble dans les acides étendus, amène la décomposition progressive de ces sels. Une partie de l'alumine dissoute nécessaire à l'équilibre sortant ainsi du champ de réaction en se changeant en hydrate cristallisé moins soluble, une nouvelle dose d'aluminate se décompose pour régénérer la solution aluminique; mais, au contact des cristaux déjà formés, celle-ci en forme de nouveaux qui se déposent d'autant plus nets que la liqueur est plus étendue, et finalement le sel se détruisant peu à peu, la quantité de potasse libre que la liqueur renferme augmente graduellement à mesure que l'aluminate disparaît; la réaction ne cesse que lorsque la proportion d'alumine qui demeure dissoute dans la liqueur correspond précisément à la solubilité de l'hydrate cristallisé $Al^2O^3, 3H^2O$ dans la solution étendue de potasse qui provient de la destruction de l'aluminate.

([1]) Nous verrons plus loin que le même résultat, la production d'une trace d'hydrate cristallisé, peut être obtenu sous l'influence d'une quantité excessivement faible d'acide carbonique, et il est bien difficile de préparer et de manier l'aluminate de potasse, en empêchant totalement l'acide carbonique de l'atmosphère d'arriver jusqu'à lui.

S'il en est ainsi, tout ce qui favorise le contact de l'alumine dissoute avec les cristaux facilite la décomposition de l'aluminate, et, au contraire, ce qui rend ce contact plus difficile doit la retarder; c'est bien en effet ce que l'expérienee permet de constater :

1° Considérons une solution d'aluminate de potasse; si, en la chauffant par exemple, on y fait apparaître de l'alumine cristallisée, celle-ci se forme rapidement en cristaux extrêmement petits qui restent longtemps en suspension dans la liqueur : aussi le dépôt d'alumine augmente-t-il très vite; mais, quand il s'est rassemblé au fond du vase, la décomposition de l'aluminate se ralentit singulièrement. Les cristaux très petits qui se trouvent au voisinage des parois en contact avec la liqueur aluminique la désursaturent, et en grossissant se fixent à cette paroi qu'ils revêtent bientôt d'un enduit adhérent; dès lors la liqueur claire se décompose avec une lenteur extrême. On comprend en effet que, pour perdre une partie de son alumine par voie de cristallisation, il faut qu'elle arrive au contact des cristaux fixés contre les parois du vase, et comme en changeant de composition, elle ne change que bien peu de densité, le mélange des liqueurs par voie de diffusion se fait avec une lenteur extrême, et il en est de même de la décomposition de l'aluminate alcalin; mais si, en agitant le flacon dans lequel la réaction s'effectue, on vient à remettre une partie des cristaux en suspension, ceux-ci, se trouvant en tous les points de la masse en contact avec la solution aluminique, déterminent la formation de nouveaux cristaux d'hydrate d'alumine, et de ce fait la décomposition de l'aluminate est notablement accélérée.

2° Si à une dissolution d'un sel d'alumine, on ajoute de la potasse de manière à ne laisser qu'une trace d'alumine en suspension, on obtient une solution d'aluminate en équilibre de dissociation ; si on lui ajoute alors des quantités croissantes du sel d'alumine qui, sous l'action de la po-

tasse libre, donnent de l'alumine en gelée, ou si, ce qui revient au même, on ne verse dans la liqueur primitive qu'une dose de potasse insuffisante pour redissoudre l'alumine séparée tout d'abord, on constate que plus la quantité d'oxyde gélatineux qui reste est considérable, plus la décomposition de l'aluminate a lieu rapidement. Ici la gelée alumineuse joue le rôle d'un support qui occupe un volume plus ou moins grand du liquide et dans la masse duquel s'arrêtent les cristaux d'alumine hydratée, au fur et à mesure de leur production ; de cette manière ces cristaux se trouvent disséminés eux-mêmes dans un volume de liqueur d'autant plus grand que l'alumine en gelée qui leur sert de support est en quantité plus considérable ; on remarque en outre que plus il y a d'alumine en gelée, moins il se dépose de cristaux sur les parois du vase, et si cette gelée occupe tout le volume du liquide, le dépôt contre les parois n'a plus lieu, tous les cristaux restant dans le réseau gélatineux. Les choses se passent alors comme si la liqueur était constamment agitée, et, au bout de vingt-quatre heures, on n'y trouve plus que la faible dose d'alumine qui correspond à la solubilité de l'hydrate amorphe, pris sous l'état qu'il possède actuellement, dans la solution étendue de potasse qui provient de la décomposition de l'aluminate. Voici, comme exemple, les résultats d'une série d'expériences dans lesquelles partant d'une liqueur initiale renfermant $18^{gr},9$ d'alumine à l'état de sulfate, $29^{gr},5$ de potasse et 3200^{gr} d'eau, on a ajouté à cette liqueur des quantités variables de sulfate d'alumine, de manière à obtenir des dépôts plus ou moins volumineux d'hydrate gélatineux ; les nombres ci-dessous montrent bien qu'au bout d'un même temps (dix jours), les poids d'alumine déposés sont d'autant plus grands que la proportion d'alumine gélatineuse était plus considérable :

Alumine gélatineuse précipitée en suspension..	$1^{gr},05$	$2^{gr},10$	$3^{gr},15$	$4^{gr},20$	$7^{gr},35$

	gr	gr	gr	gr	gr
Alumine totale séparée..	13,70	15,0	17,7	21,4	26,10
Alumine totale (dissoute ou séparée) contenue dans le mélange......	19,95	20,3	22,05	23,1	26,25

3° Lorsqu'au contraire à la solution étendue d'un sel d'alumine on ajoute de la potasse de manière à dissoudre la totalité de l'alumine d'abord précipitée, on obtient une liqueur qui contient plus de potasse libre que la quantité nécessaire pour empêcher la décomposition de l'aluminate par l'eau, dans les conditions de l'expérience, et la liqueur, enfermée dans un vase clos, reste indéfiniment en cet état; mais, si l'on y projette alors quelques cristaux d'hydrate cristallisé, ceux-ci tombent bientôt au fond du vase, s'y fixent et grossissent peu à peu en déterminant la transformation de l'alumine dissoute dans la liqueur qui est en contact immédiat avec eux; mais ici encore, en raison de la difficulté avec laquelle se renouvellent les couches liquides qui touchent les cristaux, la réaction est d'une lenteur extrême; ce n'est que par une agitation répétée qu'on l'accélère, et qu'on voit le précipité d'alumine cristallisée aller en augmentant, très lentement d'ailleurs, tant que les cristaux formés ne sont pas en quantité un peu considérable.

4° Quand on ajoute de l'eau à une liqueur donnée, on augmente son volume, et, par cela même, on rend plus difficile le contact des cristaux déjà formés avec toute la masse du liquide, si l'on n'agite qu'à de rares intervalles pour remettre les cristaux en suspension; la décomposition de l'aluminate devra donc être rendue plus lente. En effet, si nous considérons une dissolution analogue à la précédente, renfermant dans un litre d'eau 18^{gr},9 d'alumine à l'état de sulfate et 29^{gr},5 de potasse, elle donne lieu à la production de traces d'alumine restant non dissoutes; si on lui ajoute alors des quantités d'eau variables, on trouve qu'au bout d'un même temps (huit jours), le poids de

l'alumine déposée est d'autant plus faible que la proportion d'eau ajoutée est plus grande; on a trouvé par exemple :

Quantité d'eau ajoutée....	1100gr	2200gr	3300gr	4400gr
Alumine déposée..........	13gr,0	12gr,7	12gr,1	11gr,6

En résumé, si l on considère de l'alumine gélatineuse qui vient d'être précipitée à froid et qui possède sa plus grande solubilité dans la potasse, et qu'on la traite par cet alcali, on la dissout; si l'on fait en sorte qu'une trace de cette alumine demeure en excès, la portion dissoute commence à se déposer cristallisée au bout de quelques instants, suivant le mécanisme que nous avons indiqué; le dépôt continue graduellement à se faire et, au bout d'un temps suffisamment prolongé, il ne reste dans la liqueur que la faible proportion d'alumine qui correspond à la solubilité de l'hydrate cristallisé à la température de l'opération; on est parti d'alumine en gelée et de potasse libre, on retrouve cette potasse quand la réaction est terminée, tandis que la gelée s'est transformée en cristaux de l'hydrate $Al^2O^3, 3H^2O$ en passant par la forme intermédiaire d'aluminate de potasse.

Si, au contraire, la potasse ajoutée est suffisante pour dissoudre entièrement la gelée et laisser en outre un faible excès d'alcali, si petit qu'il soit, la liqueur demeurera indéfiniment en cet état; elle n'en sortira que si, par un procédé quelconque, en la chauffant par exemple, on fait naître à son intérieur de l'alumine cristallisée, ne fût-ce qu'un cristal, capable d'agir, comme nous l'avons expliqué, sur le liquide; alors il se formera d'autres cristaux d'alumine et l'on se retrouvera dans le cas précédent. La même chose aura lieu encore si l'on introduit dans la liqueur une petite quantité de cristaux de l'hydrate $Al^2O^3, 3H^2O$.

Action de l'acide carbonique. — L'acide carbonique de l'air peut intervenir dans le phénomène, et déterminer, dans certains cas, la décomposition de l'aluminate de potasse avec formation de cristaux d'alumine hydratée. Examinons quel effet peut produire l'introduction d'un carbonate alcalin dans nos liqueurs.

Si dans une solution d'aluminate de potasse renfermant un très léger excès d'alcali, on laisse tomber goutte à goutte une solution saturée de carbonate de potasse, chaque goutte détermine l'apparition d'un trouble laiteux qui disparaît quand on agite la liqueur, mais qui ne tarde pas à devenir permanent si l'on ajoute des quantités de plus en plus grandes de carbonate. A partir de ce moment le dépôt qui se forme augmente avec la dose de carbonate que l'on introduit, il finit par occuper tout le volume de la liqueur et celle-ci, séparée par filtration, ne contient plus d'alumine en dissolution; le précipité n'est pas cristallisé, mais il est facile à filtrer, à sécher sur de la porcelaine poreuse, de manière à le débarrasser tout à fait de son eau mère, et alors indépendamment de l'eau qu'il retient, il renferme de la potasse, de l'alumine et de l'acide carbonique dans les proportions indiquées par la formule $5CO^2, 3K^2O, 2Al^2O^3$.

Le carbonate de potasse mis au contact de l'aluminate l'a partiellement décomposé en donnant du carbonate d'alumine très instable qui, s'unissant avec du carbonate de potasse, a formé un composé offrant plus de stabilité en présence de l'eau; mais en même temps de la potasse est devenue libre, et comme elle est susceptible d'agir sur le carbonate double pour le décomposer en régénérant de l'aluminate et du carbonate de potasse, nous nous trouvons en présence de deux réactions inverses capables de se limiter réciproquement. On comprend donc qu'il puisse exister des liqueurs contenant à la fois de l'alumi-

nate de potasse, de la potasse et du carbonate de potasse, dans lesquelles celui-ci ne détermine la formation d'aucun précipité. Si, par exemple, on prend une solution d'azotate d'alumine renfermant 19gr de cet oxyde par litre de liqueur, et qu'on lui ajoute une solution de potasse en quantité juste suffisante pour précipiter, puis pour redissoudre, la totalité de l'alumine, on peut, sans déterminer aucun trouble, lui ajouter des mélanges faits en proportions convenables de potasse et de carbonate alcalin; les quantités de ces deux substances qui, à la température de 18°, se font équilibre dans la dissolution d'aluminate forment une courbe régulière très voisine d'une ligne droite. Voici, comme exemple, la composition de liqueurs dans lesquelles il suffit d'ajouter une trace de carbonate de potasse pour y faire apparaître un précipité permanent.

Alumine introduite à l'état de nitrate.	Eau.	Potasse totale.	Carbonate de potasse.
3gr,80	1000	11,89	9,216
»	»	13,87	18,06
»	»	15,46	24,85
»	»	16,96	32,23
»	»	19,80	47,62
»	»	22,81	58,75
»	»	24,48	73,07
»	»	27,37	87,10

Considérons maintenant une solution étendue d'aluminate de potasse renfermant un faible excès d'alcali, et soumettons-la à l'action de l'air ou de l'acide carbonique : ce gaz arrivant au contact de la surface du liquide y saturera un peu de la potasse libre en formant du carbonate de potasse, mais l'action de celui-ci sera équilibrée par la potasse non encore saturée, et le carbonate double ne

pourra se former. L'acide carbonique continuant d'arriver, la potasse libre des couches liquides supérieures ira en diminuant peu à peu, et bientôt, dans ces couches, l'aluminate ne pourra plus exister quoiqu'elles *puissent* renfermer encore assez de potasse libre pour contre-balancer l'action du carbonate alcalin et empêcher la formation du carbonate double ; à ce moment un peu d'aluminate sera décomposé par l'eau en donnant de la potasse et de l'alumine, qui, d'abord dissoute dans la liqueur alcaline, ne tardera pas à déposer des cristaux de l'hydrate $Al^2O^3, 3H^2O$; dès lors l'équilibre ne pourra plus exister et l'aluminate subira une décomposition plus ou moins grande.

Si l'on prend par exemple la solution dont la composition est représentée par la troisième ligne du Tableau précédent et qu'après l'avoir placée dans un flacon, on laisse tomber une bulle d'acide carbonique à l'intérieur de celui-ci, on ne voit rien tout d'abord, et le flacon étant fermé, la température constante et, par suite, le mouvement des gaz difficile dans le flacon, on peut ne rien observer pendant plusieurs heures ; mais finalement on voit apparaître à la surface quelques petits cristaux d'hydrate aluminique ; les uns y restent suspendus, d'autres tombent au fond du vase, et alors ils s'y attachent en détruisant les portions de liqueurs qui les touchent et en augmentant de volume précisément à cause de cette décomposition. Il est aisé de concevoir qu'en l'absence de tout mouvement, et les circonstances extérieures restant les mêmes, le phénomène marche avec une lenteur excessive, en raison de la difficulté avec laquelle le liquide se renouvelle au contact des cristaux ; il devient bien plus rapide quand on agite le flacon d'une manière continue.

Si, au lieu d'opérer comme il vient d'être dit, on expose la même liqueur dans un vase largement ouvert au contact de l'air atmosphérique, l'acide carbonique agira encore à la

surface; après un temps plus ou moins long et variable avec la quantité de potasse libre que le liquide renferme, des cristaux apparaîtront à cette surface, tomberont dans le liquide, et iront se fixer au fond et sur les parois qui se recouvriront bientôt d'un enduit cristallisé; quand la quantité de carbonate alcalin formée sera devenue suffisante, il pourra aussi se former du carbonate double, et l'alumine disparaîtra totalement de la liqueur.

Considérons maintenant une solution d'aluminate de potasse contenant un très faible excès d'alcali, et faisons-la traverser par un courant d'acide carbonique; rien ne paraît se former d'abord, la potasse équilibrant l'effet du carbonate produit dans les premiers instants, mais bientôt cette potasse diminuant à mesure que le carbonate augmente, il apparaît un précipité permanent qui contient à la fois du carbonate double et quelques cristaux d'alumine hydratée, celle-ci provenant de la décomposition de l'aluminate par l'eau; si alors on supprime le courant gazeux, qu'on ferme le flacon, qu'on l'agite vivement pour absorber tout l'acide carbonique qu'il renferme, puis qu'on abandonne au repos le liquide trouble ainsi obtenu, le dépôt se rassemble lentement au fond du flacon, et au bout de quelques heures on trouve fixé aux parois un enduit d'alumine cristallisée qui ne tarde pas à le recouvrir entièrement; alors, à mesure que, grâce à la décomposition progressive de l'aluminate, la liqueur s'enrichit en potasse, celle-ci détruit graduellement le carbonate double et, en fin de compte, il ne reste plus comme matière indissoute que de l'alumine cristallisée.

Si, au contraire, la dissolution primitive d'aluminate contient un notable excès de potasse, l'acide carbonique donnera encore du carbonate de potasse dont l'effet sera neutralisé d'abord par la potasse qui demeure en liberté; mais au bout de quelque temps le carbonate double se

produira, et cela dans une liqueur assez riche en potasse pour empêcher la dissociation de l'aluminate par l'eau; si l'on supprime le courant gazeux dès que le précipité est devenu permanent, et que, comme précédemment, on ferme le flacon, on l'agite, puis on l'abandonne au repos, le précipité de carbonate double se rassemblera au fond, mais l'aluminate se trouvant dans une liqueur qui ne peut le décomposer, on n'observera pas la formation de cristaux d'alumine.

On arrive au même résultat, quand prenant une solution d'aluminate de potasse avec excès d'alcali, on lui ajoute d'abord du carbonate de potasse jusqu'au moment ou le précipité de carbonate double va devenir permanent, puis qu'on y fait passer de l'acide carbonique, jusqu'à ce qu'un peu de ce précipité soit formé; ici encore il peut arriver que le carbonate double soit produit dans une liqueur assez riche en potasse pour empêcher la décomposition de l'aluminate, et si l'on arrête le courant de gaz carbonique, le dépôt de carbonate double se rassemble sans qu'il apparaisse de cristaux; mais, si la quantité d'acide carbonique qui est intervenue a été suffisante pour ne laisser qu'une dose de potasse libre inférieure à celle qui correspond à l'équilibre de dissociation de l'aluminate alcalin par l'eau, celui-ci se décomposera et donnera lieu à la formation sur les parois du vase d'un enduit d'hydrate d'alumine en cristaux.

En définitive, quand on fait passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution d'aluminate de potasse renfermant un excès d'alcali, on voit que, suivant la grandeur de cet excès, on pourra obtenir ou n'obtenir pas des cristaux d'alumine hydratée ; si la solution est riche en aluminate et pauvre en potasse, on arrivera vite à la liqueur limite permettant la destruction de l'aluminate par l'eau et des cristaux se formeront; mis en mouvement par le courant gazeux, ils agiront facilement sur le restant

de la liqueur et leur quantité augmentera avec rapidité; comme, d'autre part, à mesure que l'aluminate se décompose, sa potasse se change en carbonate, il pourra arriver que l'existence du carbonate double soit possible et qu'il s'en dépose en même temps que des cristaux d'alumine hydratée ; il s'en formera toujours une certaine proportion à la fin de l'opération, si le courant d'acide carbonique passe jusqu'à ce que toute l'alumine soit précipitée sous la forme de composés insolubles dans la liqueur. Avec une solution riche en potasse et pauvre en aluminate, on pourra n'obtenir que du carbonate double précipité.

II. — Aluminate de soude.

L'alumine gélatineuse se dissout à froid dans la soude comme dans la potasse en donnant lieu à des phénomènes tout à fait du même ordre; on n'a cependant pas obtenu jusqu'ici d'aluminate de soude cristallisé.

Si, en effet, on dissout de l'alumine dans de la soude pure jusqu'à ce que celle-ci en soit saturée, on obtient une liqueur qui, lorsqu'on la concentre dans le vide, se change en un sirop de plus en plus épais, puis en une matière gommeuse, et qui finit par se dessécher; si l'on concentre la dissolution à chaud, on finit par obtenir encore une substance visqueuse qui se dessèche en un résidu blanc ne paraissant pas cristallin; mais si, après avoir amené une partie de la liqueur à l'état de sirop épais, on en concentre une autre de manière à la réduire en une sorte de bouillie, puis qu'on mélange les deux substances, on a un mélange trouble dans lequel de l'aluminate de soude solide est en contact avec une masse liquide qui en est saturée; en exposant ce mélange à des variations de température comprises entre — 5° et + 20°, on arrive très lentement à transformer en cristaux toute la

substance non dissoute; certains de ces cristaux, qui demeurent toujours petits du reste, s'attachent aux parois du vase où ils se disposent en groupes radiés, les autres restent en suspension dans la liqueur mère très visqueuse dont il est difficile de les séparer complètement; on y arrive cependant en les laissant séjourner dans l'air sec sur une plaque de porcelaine poreuse à l'intérieur de laquelle le sirop pénètre peu à peu.

Une fois purifié ainsi, l'aluminate de soude se présente en petites aiguilles incolores transparentes, très déliquescentes, et extrêmement solubles dans l'eau; la solution saturée à 15° est un sirop épais qui renferme environ 54 centièmes de son poids d'aluminate desséché.

Toutes les expériences que nous avons précédemment décrites avec l'aluminate de potasse peuvent être répétées avec celui de soude; ce dernier se décompose par l'eau de la même manière, de telle sorte que, si l'on fait agir sur une dissolution d'aluminate de soude, soit de l'alumine gélatineuse, soit de l'hydrate cristallisé, soit de l'acide carbonique, on peut, et cela dans des conditions qui sont précisément celles que nous avons indiquées pour l'aluminate de potasse, obtenir soit un dépôt d'hydrate cristallisé d'alumine, soit des liqueurs en équilibre dans lesquelles cet hydrate ne se produira pas. Tout ce que nous avons dit pour le sel de potasse s'applique à celui de soude; sa décomposition s'effectue dans les mêmes circonstances en présentant les mêmes phase et en conduisant aux mêmes résultats.

III. — Préparation industrielle de l'alumine.

Les faits que nous venons de constater conduisent à une explication de ce qui a lieu dans la pratique des procédés employés aujourd'hui pour la fabrication industrielle de

l'alumine. Le minerai aluminique (*bauxite*) est traité par de la soude caustique et l'aluminate de soude obtenu est mélangé avec une petite quantité d'alumine telle que celle qui se produit quand on traite à froid la solution d'aluminate par un courant d'acide carbonique; cela étant, la réaction s'accomplit à la température ordinaire et ne nécessite d'autre appareil qu'un agitateur; il se précipite de l'hydrate d'alumine cristallisé facile à laver, et au bout de quelques heures il ne reste qu'une faible quantité d'alumine dissoute dans le liquide qui rentre dans la fabrication; on a remarqué que l'alumine gélatineuse ne donne aucun résultat et ne saurait remplacer l'introduction d'un peu d'alumine cristallisée, qui seule détermine la réaction (BAEYER, *Chem. Zeits.*, t. XII, p. 1209).

Le mécanisme de la précipitation de l'alumine ressort de ce que nous avons précédemment exposé : nous avons vu en effet comment, même en présence d'un excès de potasse ou de soude, il suffit de quelques cristaux d'alumine hydratée dans les liqueurs pour empêcher l'établissement d'un équilibre et entraîner la décomposition de l'aluminate d'autant plus vite que le mélange est mieux agité; or ces cristaux nécessaires à la réaction se trouvent mis en présence de l'aluminate quand on les y introduit directement, ou quand on emploie le dépôt que l'acide carbonique produit dans l'aluminate de soude, dépôt qui est, en totalité ou en partie, formé d'hydrate cristallisé; quant à l'alumine gélatineuse, incapable de déterminer la cristallisation de l'alumine dissoute, et, par suite, de rompre l'équilibre de la liqueur, on comprend qu'elle ne puisse remplacer, dans la préparation, les cristaux d'alumine hydratée.

On comprend aussi pourquoi l'alumine préparée à l'état cristallin est très pure; en effet, les matières telles que la silice et l'acide phosphorique, que la bauxite renferme et

qui ont été dissoutes à l'état de sels par l'alcali employé, n'éprouvent aucun effet de la part de l'alumine cristallisée et restent en dissolution dans les eaux mères. Lorsque, au contraire, comme dans l'ancien procédé, on décompose la solution d'aluminate alcalin par un courant d'acide carbonique, on obtient un dépôt formé d'alumine cristallisée mélangée avec des quantités variables de carbonate double d'alumine et de potasse, que des lavages à l'eau décomposent d'ailleurs; en outre, l'acide carbonique agit sur les silicates solubles, sur les phosphates riches en alcali qui proviennent des impuretés de la bauxite : aussi l'alumine précipitée des aluminates par l'acide carbonique renferme-t-elle des substances étrangères, que, pour les raisons que nous venons d'indiquer, on ne rencontre pas dans le produit qui provient de la destruction des aluminates alcalins sous l'influence de l'hydrate d'alumine cristallisé.

DÉCOMPOSITION DES STANNATES DE POTASSE ET DE SOUDE SOUS L'INFLUENCE DE L'ACIDE CARBONIQUE OU DES CARBONATES ALCALINS;

PAR M. ALFRED DITTE.

L'action de l'acide carbonique sur les dissolutions de stannates alcalins semble donner lieu à des phénomènes du genre de ceux que les aluminates nous ont présentés; quand on fait passer un courant d'acide carbonique dans une dissolution de stannate de soude renfermant un excès d'alcali, on obtient, d'après Austen, un précipité très dense d'acide stannique, qui se produit encore quand on fait bouillir une solution de stannate alcalin avec du carbonate de soude; l'auteur indique cette réaction comme

fournissant un moyen excellent de préparer l'acide stannique (*Chem. news*, XLVI, p. 286).

Les choses ne se passent cependant pas comme au cas des aluminates. Quand on traite une dissolution de stannate alcalin par de l'acide carbonique, il y a décomposition avec mise en liberté d'acide stannique et formation de carbonate alcalin. Ce fait tient à ce que la combinaison de l'alcali avec l'acide carbonique dégage environ 20^{Cal}, (20,2 avec la soude), tandis qu'il n'en met en jeu que 9 à 10 (9,6 quand il s'agit de la soude) en s'unissant à l'acide stannique gélatineux pour former le stannate dissous. Aussi, quand dans un flacon renfermant une dissolution étendue d'un stannate, on laisse tomber quelques bulles d'acide carbonique, celui-ci se mélange à l'atmosphère du flacon, et bientôt un voile blanc, gélatineux, apparaît à la surface du liquide ; il se développe et augmente d'épaisseur tant que le gaz carbonique n'est pas entièrement absorbé ; le bioxyde d'étain qui prend naissance dans ces conditions est gélatineux et immédiatement soluble dans les acides étendus. Il n'en est plus de même quand on fait arriver le gaz carbonique très lentement au contact des cristaux de stannate : le bioxyde d'étain séparé dans ces conditions est dense, peu hydraté, sa composition répond à la formule SnO^2,H^2O, mais il ne paraît pas être cristallin.

Les choses sont un peu différentes quand on dirige l'acide carbonique dans un mélange de stannate et de carbonates alcalins; il se sépare encore alors de l'acide stannique qui, formé au contact d'un grand excès de carbonate alcalin, n'est plus gélatineux et se rassemble facilement au fond du vase; le phénomène est surtout net quand le courant gazeux a passé suffisamment longtemps pour changer le carbonate en bicarbonate et le bioxyde d'étain séparé qui, en l'absence de carbonate de potasse ou de soude, reste presque indéfiniment en suspension dans la liqueur, perd l'apparence gélatineuse et se rassemble au fond du vase en présence d'un bicarbonate alcalin.

Le même dépôt se produit aussi dans l'action d'un bicarbonate sur le stannate considéré; si l'on mélange par exemple deux solutions de stannate et de bicarbonate de soude, toutes deux sont en partie décomposées par l'eau, et la liqueur renferme des acides stannique et carbonique ainsi que de la soude libre avec un excès des sels non décomposés; mais l'acide carbonique avec une partie de la soude formera une certaine dose de carbonate neutre, et, l'équilibre étant rompu de ce chef, une nouvelle quantité de stannate se décomposera pour régénérer la soude indispensable au maintien de cet équilibre, et de même une nouvelle proportion d'acide carbonique sera mise en liberté par la dissociation d'une dose correspondante de bicarbonate; il résultera de ces réactions la formation de carbonate neutre de soude aux dépens du stannate et du bicarbonate, et, si le dernier est en excès, le stannate sera totalement décomposé; l'acide stannique ainsi formé dans une liqueur riche en carbonate alcalin sera moins hydraté et moins volumineux que l'acide gélatineux et se rassemblera plus facilement que lui au fond du vase.

Mais on n'observe rien d'analogue avec les carbonates neutres; et, en effet, on ne comprendrait pas qu'il puisse se former de l'acide stannique par le mélange d'un stannate et d'un carbonate alcalins, ce dernier ne donnant pas de composé plus riche en alcali que le carbonate neutre. En réalité, quand on se tient à l'abri de l'acide carbonique, on n'obtient rien, ni à chaud ni à froid, si ce n'est, dans les solutions très concentrées, un léger précipité, soluble dans l'eau, de stannate moins soluble dans les liqueurs chargées de sels de potasse que dans l'eau pure; quand on se sert de carbonates purs *ordinaires*, et c'est vraisemblablement ce qu'Austen a fait, on a bien un précipité, mais il provient d'une cause étrangère : ces carbonates neutres contiennent généralement de petites quantités d'eau et de

bicarbonates, et ceux-ci agissent comme on l'a précédemment indiqué.

En prenant la précaution de fondre et de maintenir quelque temps en fusion le carbonate neutre que l'on emploie, pour le bien débarrasser de toute trace de bicarbonate, il est sans action sur le stannate; mais l'expérience montre qu'il suffit d'ajouter au mélange une très petite quantité de bicarbonate pour voir apparaître, au bout de peu de temps, le dépôt blanc d'acide stannique en quantité qui correspond à la proportion de bicarbonate ajouté.

SUR QUELQUES ALLIAGES MÉTALLIQUES CONNUS AU MOYEN AGE;

PAR M. BERTHELOT.

Les alchimistes étaient sans cesse préoccupés de l'idée de modifier les propriétés des métaux, afin d'établir entre eux des transitions et de les transmuter les uns dans les autres : ils posaient le problème à peu près dans les mêmes termes que les naturalistes qui cherchent aujourd'hui à changer les espèces par voie de métissage et d'hybridation. C'est ainsi qu'ils ont été conduits à approfondir l'étude des divers bronzes, à découvrir le laiton, forme sous laquelle le zinc, non isolé jusqu'aux temps modernes, a fait son apparition dans le monde. Mais ils connaissaient toutes sortes d'alliages, oubliés aujourd'hui et qui seraient peut-être susceptibles de trouver encore quelque application.

Ces alliages, fabriqués avec le concours de l'arsenic et de l'antimoine, méritent, sous ce rapport, une attention

particulière. Quelques-uns paraissent encore être utilisés dans les soudures des orfèvres. Ils rappellent à certains égards les bronzes phosphoreux de notre temps.

On lit, par exemple, dans un Traité d'Alchimie arabe, écrit en caractères syriaques et datant du temps des croisades [1] :

« Projette sur le cuivre rouge de l'antimoine (sulfuré) brûlé dans de l'huile d'olive [2] et il deviendra d'un jaune durable, à l'intérieur et à l'extérieur, résistant à la pierre de touche.

C'était l'un des procédés pour fabriquer le prétendu or alchimique; et il en existe d'autres formules analogues. Or, dans l'année 1891, un inventeur [3] a pris un brevet pour fabriquer un alliage de cuivre et d'antimoine renfermant six centièmes du dernier métal et qui offre la plupart des propriétés apparentes de l'or. Au point de vue physique, il serait difficile de distinguer de tels alliages autrement que par des mesures de densité, peu usitées autrefois. Mais ils n'ont jamais résisté à des épreuves chimiques méthodiques. « J'ai fait éprouver l'or alchimique; après six ou sept feux, il est brûlé et réduit à l'état de cendres », disait Albert le Grand au XIIIe siècle.

L'alliage du fer avec le cuivre ou sidéro-chalque des alchimistes grecs, préoccupait beaucoup les opérateurs. On sait que les deux métaux purs ne s'allient guère directement. Cependant on y arrivait par des tours de main, tenus secrets chez les auteurs grecs, mais que j'ai trouvés décrits dans le *Livre des Prêtres, Liber sacerdotum.* Quelques mots d'abord sur cet Ouvrage : il remonte à de très vieilles traditions dont il conserve les débris, modi-

---

(1) *La Chimie au moyen âge*, par M. Berthelot, t. II. *Alchimie syriaque*, p. 155, n° 42; 1893.

(2) C'est-à-dire réduit à l'état métallique par le concours successif du grillage et d'un agent réducteur.

(3) DINGLER, *Polyt. Journal*, p. 119.

fiés et augmentés par les recettes de ses copistes successifs. Il a probablement pour source originelle le « Livre tiré du Sanctuaire du Temple » (1). Sa rédaction actuelle remonte au XIIIe siècle. C'est un Ouvrage technique, rempli de formules relatives au traitement des métaux, à la préparation des matières colorantes, cinabre, minium, céruse, à la soudure, à la dorure, à la peinture sur verre et sur émail, aux alliages et colorations des métaux. Il n'a jamais été publié. C'est pourquoi j'ai cru utile d'en donner le texte, d'après le manuscrit latin 6514 de la Bibliothèque nationale, dans mon Ouvrage *La Chimie au moyen âge*. — Tome Ier; *Essai sur la transmission de la science antique au moyen âge*, p. 180 à 228.

Voici la traduction du passage relatif à l'alliage du fer avec le cuivre (p. 198, n° 54) :

Secret relatif à une préparation de fer. — Mélangez de la limaille de fer avec le quart de son poids d'orpiment rouge (réalgar) : comprimez ce mélange dans un linge, lutez tout autour et placez-le pendant une nuit entière dans un fourneau chauffé. Au matin retirez-le, vous le trouverez réduit en une masse d'apparence ferrugineuse. Faites épaissir avec de l'huile et du natron et placez dans un vase à fusion (creuset), avec un poids égal de cuivre. La puissance du feu produit la combinaison et on bat le métal au marteau après refroidissement.

Autre recette. — Mêlez à parties égales de la limaille de fer et de la limaille de cuivre rouge. Une fois le feu allumé, employez l'orpiment rouge pour brûler le tout; battez et gardez. Si vous mettez dessus (le mélange primitif) un quart d'étain, en faisant agir un feu plus fort, puis si vous ajoutez l'orpiment rouge, vous obtiendrez un produit qui l'emporte sur les autres.

Préparation d'étain. — Étain avec addition d'un quart de limaille de fer indien; soufflez pour produire l'alliage et brûlez avec l'orpiment.

Dans une préparation analogue, interviennent le plomb,

---

(1) *Collection des Alchimistes grecs*, traduction, p. 334.

la limaille de fer indien et l'orpiment rouge, etc. La matière indiquée ici sous le nom de *fer indien* paraît être l'acier : elle figure aussi chez les alchimistes grecs (trad., p. 332) comme éminemment propre à la fabrication des épées. Or, d'après deux textes de l'*Alchimie syriaque*, textes traduits du grec d'ailleurs ([1]), la fusion de ce fer était rendue plus facile à l'aide d'une addition de soufre et d'arsenic (sulfuré). On voit, par les textes ci-dessus, que ces mêmes sulfures d'arsenic étaient employés pour déterminer l'alliage du fer avec les autres métaux, cuivre, étain, plomb.

([1]) *La Chimie au moyen âge*, t. II, p. 41, 94.

ÉTUDES DE DYNAMIQUE CHIMIQUE SUR LA DÉCOMPOSITION DE L'ACIDE OXALIQUE PAR LES SELS FERRIQUES SOUS L'INFLUENCE DE LA CHALEUR;

PAR M. GEORGES LEMOINE.

Je me suis proposé d'étudier numériquement une même décomposition en l'effectuant d'une part sous la seule influence de la chaleur, d'autre part sous l'influence de la lumière. Il n'y a qu'un petit nombre de corps pour lesquels ces transformations se produisent toutes deux dans des conditions facilement mesurables. J'ai choisi la décomposition qu'exercent l'une sur l'autre les dissolutions d'acide oxalique et de chlorure ferrique. Le présent Mémoire est consacré à l'étude de cette réaction sous l'influence de la chaleur : un autre donnera les résultats obtenus sous l'influence de la lumière.

La réaction du chlorure ferrique sur l'acide oxalique semble au premier abord être très simple ; mais elle est en réalité corrélative de la décomposition des sels ferriques par l'eau. C'est ce qui explique les développements que s'est trouvé prendre cette étude. Les recherches y ont toujours été dirigées de manière à correspondre aux expériences parallèles faites sous l'influence de la lumière.

INTRODUCTION.

La décomposition mutuelle des dissolutions d'acide oxalique et de chlorure ferrique a lieu dans l'obscurité par la chaleur seule. La réaction est irréversible et se poursuit jusqu'à épuisement. Il se forme du chlorure ferreux et il se dégage de l'acide carbonique, conformément à l'équation suivante :

En équivalents... $2Fe^2Cl^3 + C^4O^8H^2 = 4FeCl + 2HCl + 2C^2O^4$

En atomes...... $Fe^2Cl^6 + C^2O^4H^2 = 2FeCl^2 + 2HCl + 2CO^2$

La réaction est assez lente, mais très régulière à la température de 100°, très rapide en tubes scellés vers 120°, insignifiante vers 50°. On verra qu'elle est accélérée par l'addition d'eau et qu'elle est ralentie si l'on fait intervenir un grand excès de l'un des corps réagissants.

Cette réaction est corrélative de la décomposition qu'éprouve vers 100° en présence de l'eau l'oxalate ferrique ($Fe^2O^3, 3C^2O^3 + 4HO$). Il se dégage de l'acide carbonique et il se forme un dépôt jaune d'oxalate ferreux

$$Fe^2O^3, 3C^2O^3 + 4HO = 2(FeO, C^2O^3 + 2HO) + CO^2.$$

D'après les expériences de Thermochimie rapportées dans ce travail, l'acide oxalique de l'oxalate ferrique n'est que très peu déplacé par l'acide chlorhydrique, et inversement le chlorure ferrique est en très grande partie décomposé par l'acide oxalique.

C'est donc la décomposition de l'oxalate ferrique en présence de l'eau qui est la base des réactions étudiées. L'eau a dans ces phénomènes un rôle essentiel; on sait qu'elle décompose partiellement les sels ferriques. On voit donc, dès maintenant, que la réaction que nous voulons étudier sera comme le produit ultime des transformations suivantes se succédant dans un mélange d'acide oxalique et de chlorure ferrique :

Partage entre les deux acides avec prépondérance de l'oxalate ferrique;

Décomposition partielle du chlorure ferrique et de l'oxalate ferrique par l'eau ;

Décomposition mutuelle de l'oxyde ferrique et de l'acide oxalique pour dégager de l'acide carbonique.

Ce travail se trouve naturellement divisé de la manière suivante :

Chapitre I. — Procédés d'expériences et dosages;

Chapitre II. — Réaction des dissolutions d'acide oxa-

lique et de chlorure ferrique pris en proportions équivalentes;

Chapitre III. — Réaction des dissolutions d'acide oxalique et de chlorure ferrique en présence d'un excès de l'un des réactifs;

Chapitre IV. — Réaction des dissolutions d'acide oxalique et de chlorure ferrique en présence de différents corps étrangers;

Chapitre V. — Décomposition par la chaleur des dissolutions d'oxalate ferrique prises seules ou en présence de différents corps;

Chapitre VI. — Réaction de l'acide oxalique sur les sels ferriques autres que le chlorure;

Chapitre VII. — Études thermochimiques sur l'oxalate ferrique, le chlorure ferrique et les mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique;

Chapitre VIII. — Résumé général et interprétation d'ensemble des phénomènes observés.

Dans chaque catégorie de phénomènes, nous étudierons en détail la vitesse avec laquelle se poursuit la réaction et l'influence de la quantité d'eau en présence.

CHAPITRE I.

PROCÉDÉS D'EXPÉRIENCES ET DOSAGES.

Les expériences étaient toujours comparatives, c'est-à-dire qu'elles portaient sur des liquides différents chauffés simultanément. Cette sujétion d'expériences comparatives est imposée par les changements que de très petites variations de température produisent dans la vitesse des décompositions.

On prenait comme type le mélange à volumes égaux, c'est-à-dire en proportions équivalentes, des deux dissolutions *normales* d'acide oxalique et de chlorure ferrique

($Fe^2Cl^3 + C^2O^3HO = 2^{lit}$). Elles correspondent à 63gr d'acide oxalique cristallisé ($C^2O^3, 3HO$) par litre et à 56gr de fer ou 162gr,5 de chlorure anhydre par litre.

Le plus grand nombre des expériences ont eu lieu à la température de 100°.

§ 1. — Mesure de la décomposition.

La réaction habituelle est

$$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO = 2FeCl + C^2O^4 + HCl.$$

Les déterminations peuvent donc se faire soit en mesurant le volume de gaz dégagé, soit en dosant le chlorure ferreux formé.

Mesure du volume de gaz dégagé. — La mesure du gaz est la manière la plus simple d'apprécier la décomposition et permet de suivre sa marche progressive.

Le gaz était recueilli sur la glycérine à 28° Beaumé (poids spécifique 1,25) où l'acide carbonique ne se dissout pas sensiblement dans les conditions de l'expérience.

Le liquide à décomposer était introduit sous un volume de 20cc, 40cc, 50cc dans des tubes fermés à un bout qui étaient chauffés au bain-marie. Dans les déterminations les plus exactes on se servait de tubes d'environ 14mm de diamètre auxquels étaient soudés des tubes de dégagement qu'on courbait après avoir introduit le liquide : on évite ainsi toute chance de fuite [1].

Outre le volume de gaz recueilli, on notait la température, la pression barométrique et la hauteur de glycérine soulevée. On déduisait de là le volume du gaz ramené à

---

[1] Dans plusieurs expériences préliminaires, les tubes contenant le mélange actif étaient simplement fermés avec des bouchons en caoutchouc ou en liège ajustés aussi solidement que possible : dans les expériences les plus satisfaisantes, on s'arrangeait pour qu'il y eût fermeture hydraulique, en immergeant complètement les bouchons dans le bain-marie.

25° et 760^{mm}. Cette correction a ordinairement peu d'importance, de sorte que, dans plusieurs expériences préliminaires qui seront indiquées à part, elle a été négligée.

Il faut toujours représenter par un tracé graphique les différents volumes de gaz pour être sûr qu'ils forment une série régulière : le moindre abaissement accidentel de température est indiqué par un jarret dans les courbes.

Dosage du chlorure ferreux produit. — Dans quelques expériences, la mesure se faisait par une méthode chimique; elle consistait à doser le chlorure ferreux produit en ramenant l'analyse à la décoloration d'une dissolution titrée de permanganate de potasse. Cette méthode est indispensable lorsque la réaction se fait en tubes scellés; elle sert d'ailleurs de contrôle à la mesure du gaz dégagé.

La prise d'essai est généralement de 10^{cc} de liquide. On le traite par 2^{gr} de carbonate de chaux précipité, dans une petite fiole à fond plat munie d'un bouchon qui, sons empêcher la sortie de l'acide carbonique, gêne la rentrée de l'air extérieur. Le carbonate de chaux sature l'acide oxalique resté libre et l'acide chlorhydrique formé; le chlorure ferrique est changé en oxyde ferrique. On laisse digérer environ une heure dans une pièce chaude; on filtre rapidement; on lave à l'eau bouillie jusqu'à ce qu'une goutte du liquide filtré ne colore plus le ferricyanure de potassium. Le chlorure ferreux est recueilli dans 50^{cc} d'eau acidulée au $\frac{1}{10}$ par de l'acide sulfurique. Le dosage se fait par une dissolution de permanganate de potasse dont 18^{cc} environ correspondent à 0^{gr},1 de fer.

Le titrage est moins net que dans le procédé classique employé pour les essais de fer. La teinte rose qui apparaît d'abord se décolore presque toujours au bout de quelques instants; il vaut mieux aller jusqu'à la teinte rouge : on fait alors une correction pour la coloration de la liqueur

en déterminant cette correction d'après une expérience à blanc, faite sur le mélange actif non chauffé.

§ 2. — Préparations et dosages.

Chlorure ferrique. — Les déterminations ont été faites, sauf indication contraire, avec la dissolution officinale, après y avoir vérifié l'absence d'azotates. Pour plusieurs expériences, on l'avait préparée directement dans le laboratoire (fer en excès dissous dans l'acide chlorhydrique; courant de chlore; à la fin, courant d'air, pour chasser l'excès de chlore).

Dans quelques circonstances, notamment pour les expériences de Thermochimie, on a employé une dissolution faite en partant du chlorure ferrique anhydre ou du chlorure cristallisé (Fe^2Cl^3, 12 HO). On l'a préparée aussi, mais exceptionnellement, en faisant digérer, pendant plusieurs jours, de l'oxyde ferrique précipité avec de l'acide chlorhydrique, filtrant et chassant l'excès d'eau par distillation dans le vide vers 40° : ce procédé a l'inconvénient de donner une dissolution contenant de l'oxyde ferrique à l'état dissous (environ 5 pour 100), conformément aux observations de M. Béchamp [1]. Les autres préparations en renferment moins (souvent cependant 3 pour 100).

Le dosage le plus simple et le plus précis du fer dans une dissolution de chlorure ferrique consiste, suivant moi, à l'évaporer avec de l'acide azotique pur, puis à calciner au rouge; en répétant trois ou quatre fois cette opération, on a le poids exact d'oxyde ferrique : une nuit suffit pour chaque évaporation au bain de sable. Voici un exemple.

On a traité 10cc d'acide azotique pur dans une capsule de porcelaine, évaporé très lentement et calciné; on a répété la même opération avec 10cc, puis encore avec 5cc d'acide.

---

[1] M. Béchamp, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 3e série, t. LVI et LVII, année 1859.

On a obtenu :

	gr	gr	gr	
1re prise d'essai....	0,8350 0,8310	0,8372 0,8310	0,8324	soit 0,8310 gr
2e prise d'essai.....	0,8431 0,8296 0,8299	0,8311 0,8285?	0,8314 0,8298	soit 0,8298

d'où, fer métallique....... $\frac{28}{40} \times \frac{0,8310 + 0,8298}{2} = 0,581.$

Analyse comparative en précipitant par l'ammoniaque, suivant le procédé classique : fer.................. 0,589

On peut doser l'acide chlorhydrique dans les dissolutions très étendues de chlorure ferrique en le précipitant par l'azotate d'argent. C'est ainsi qu'on peut s'assurer s'il n'y a pas un peu d'oxyde ferrique dissous en plus de celui qui est combiné à l'acide chlorhydrique.

Ayant la teneur en fer d'une dissolution, on l'amène à une teneur déterminée en ajoutant des quantités calculées d'eau et on la vérifie par un nouveau dosage.

Dissolutions normales d'acide oxalique. — Elles étaient préparées avec de l'acide oxalique cristallisé pur et étaient analysées par un essai alcalimétrique. La base du dosage était un acide sulfurique à très peu près normal, dont la teneur était déterminée de deux manières : par un dosage de sulfate de baryte; par la comparaison avec un acide chlorhydrique normal dosé par pesées à l'état de chlorure d'argent.

Mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique. — Ils se préparent avec les provisions, ainsi obtenues, de chlorure ferrique normal et d'acide oxalique normal. On les a vérifiés, en diverses circonstances, par des dosages directs : pour le fer, par évaporation avec l'acide azotique, comme il a été dit plus haut; pour l'acide oxalique, par le permanganate de potasse (vers 75° dans la dissolution acidulée par l'acide sulfurique).

Dissolutions de permanganate de potasse. — Elles étaient titrées avec le fer par le procédé classique (18cc à 20cc pour 0gr,1 de fer).

Dissolutions d'oxalate ferrique. — Elles étaient préparées en faisant digérer, de huit à quinze jours, des dissolutions concentrées d'acide oxalique (trinormales, par exemple) avec de l'oxyde ferrique précipité. Généralement, on avait ainsi des dissolutions trop étendues. On les concentrait dans le vide, soit à la température ordinaire, soit plus rapidement en distillant au-dessous de 50°. Le dosage se faisait : pour le fer, par évaporation et calcination, comme il a été dit plus haut; pour l'acide oxalique, par le permanganate de potasse versé dans la dissolution acidulée par l'acide sulfurique vers 75°.

En évaporant complètement dans le vide, pendant cinq mois, une dissolution d'oxalate ferrique, on a obtenu ce corps sous forme d'une poudre verdâtre répondant à la formule $Fe^2O^3, 3C^2O^3, 4HO$. L'analyse donne, en effet :

	Théorie.	Expérience.
Fer........	25,0	25,3 24,9
Carbone...	16,1	15,8 par une analyse organique. 15,7 par le dosage volumétrique de l'acide oxalique.
Eau.......	16,1	17,2 par une analyse organique.

§ 3. — Données numériques sur les propriétés physiques des principaux corps employés.

Poids spécifique des dissolutions de chlorure ferrique. — La dissolution obtenue en partant du chlorure anhydre et saturée à 13° renferme $234^{gr},7$ de fer par litre, c'est-à-dire est un peu plus que quadrinormale (224^{gr} de fer); elle éprouve facilement la sursaturation. Voici les poids spécifiques observés sur des dissolutions préparées dans le laboratoire en partant de l'acide chlorhydrique ayant réagi sur le fer en excès.

Composition par rapport au chlor. normal ($Fe^2Cl^3 = 1^{lit}$)	$\frac{1}{2}$	1	2	3	4
Fer par litre	28^{gr}	56^{gr}	112^{gr}	168^{gr}	224^{gr}
Chlorure Fe^2Cl^3 par litre	81,2	162,5	325	487,5	650
Poids spécifique ramené à la température de 15°	1,065	1,129	1,252	1,368	1,476
Poids de chlorure anhydre dans 1^{kg} de dissolution	$76^{gr},3$	$143^{gr},9$	260^{gr}	356^{gr}	440^{gr}
Nombre n d'équivalents d'eau pour 1 équivalent de Fe^2Cl^3, calculés d'après le poids de 1^{lit} de la dissolution ($Fe^2Cl^3 + nHO$)	218	107	53	33	23

Poids spécifique de l'acide oxalique en dissolution normale ($C^2O^3, HO = 1^{lit}$), soit 63^{gr} d'acide cristallisé ($C^2O^3, 3HO$) par litre. Il est 1,021 à 15°.

Poids spécifiques des mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique équivalents ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO$).

Mélange des liquides	$\frac{1}{10}$ N	$\frac{1}{4}$ N	$\frac{1}{2}$ N	Normaux	$\frac{3}{2}$ N	2 N	3 N	4 N
Poids spécifique à 15°	1,010	1,020	1,037	1,076	1,114	1,148	1,217	1,281

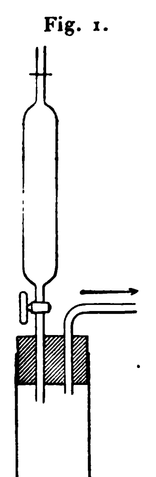
Solubilité de l'acide carbonique dans les dissolutions de chlorure ferrique et d'acide oxalique comparée à sa solubilité dans l'eau. — Ces déterminations sont nécessaires pour la discussion des expériences faites à 70° et au-dessous, car à ces températures l'acide carbonique dégagé par les mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique reste en petite partie dissous.

La dissolution gazeuse à étudier est introduite dans une sorte de pipette munie à sa partie inférieure d'un robinet en verre et ayant deux traits entre lesquels le volume est de 10^{cc}. Ce *mesureur* est adapté à un tube fermé par un bouchon percé de deux trous et où l'on fait le vide. En ouvrant le robinet, on fait tomber

les 10^{cc} de liquide dans le tube inférieur qui est chauffé au bain marie vers 50°.

Le gaz dissous est ainsi rapidement éliminé. Pour le dépouiller de l'eau qui distille à basse pression, on le fait passer dans un tube de $0^{m},70$ de long, rempli de petites boules de verre imbibées d'acide sulfurique concentré; on peut ainsi renouveler facilement le corps desséchant.

Fig. 1.



En employant pour ces extractions la pompe à mercure d'Alvergniat, on recueille le gaz dissous dans un tube gradué sur la petite cuve de cet appareil. On le transporte sur la cuve à mercure ordinaire, on absorbe l'acide chlorhydrique [1] par une goutte d'eau, puis l'acide carbonique par la potasse; ce gaz se trouve ainsi dosé.

Le point délicat est d'avoir une dissolution bien saturée d'acide carbonique. On n'y arrive qu'en faisant passer le gaz bulle à bulle pendant plusieurs heures et même plusieurs jours, grâce à l'emploi des cylindres qu'on peut acheter aujourd'hui remplis d'acide carbonique liquéfié.

Voici un exemple de déterminations comparatives :

Gaz dissous à la température de 41° dans 10^{cc} après avoir passé *trois jours* bulle à bulle dans les deux liquides placés à la suite l'un de l'autre; température maintenue à 41° par un régulateur:

---

[1] Cet acide chlorhydrique existe dans le liquide étudié si l'acide oxalique et le chlorure ferrique ont réagi entre eux, car on a

$$Fe^2Cl^3 + \tfrac{1}{2}C^4H^2O^8 = 2FeCl + C^2O^4 + HCl.$$

Il peut provenir aussi en petite partie de ce qu'un peu de chlorure ferrique entraîné par la distillation dans le vide réagit sur l'acide sulfurique du tube desséchant.

Après avoir absorbé l'acide chlorhydrique par l'eau, on fait la correction résultant de la solubilité de l'acide carbonique dans l'eau d'après le volume, toujours très petit, de ce liquide.

[Baromètre = 763mm, à 0°].	Eau.	Mélange ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3HO$ = 2 lit.)	
	cc	cc	cc
Volume d'eau ajouté...........	0,4	0,3	0,4
Volume avant potasse.........	8,1	3,9	9,7
Volume après potasse..........	4,2	0,9	6,2
Soit acide carbonique absorbé.	3,9	3,0	3,5
Correction pour CO^2 dissous dans le volume d'eau ajouté.	0,4	0,3	0,4
Acide carbonique définitivement admis.......................	4,3	3,3	3,9

Le Tableau ci-après indique l'ensemble des résultats [1]:

	Gaz dissous aux températures de			
	17°.	41°.	49°.	71°.
Dans 10cc d'eau.............	8,2	4,3	3,7	0,7
Dans 10cc du mélange ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO$) = 2lit.	7,4	3,6	3,3	0,8
Les pressions étaient.......	762mm	763mm	772mm	763mm

On voit qu'il y a peu de différence entre la solubilité de l'acide carbonique dans l'eau et dans le liquide étudié.

CHAPITRE II.

RÉACTION DES DISSOLUTIONS D'ACIDE OXALIQUE ET DE CHLORURE FERRIQUE, PRIS EN PROPORTIONS ÉQUIVALENTES.

$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO$.

La réaction de l'acide oxalique et du chlorure ferrique dans les proportions ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO$) peut

(1) Bunsen a donné pour 10cc d'eau :

Températures.	15°.	20°.
Acide carbonique dissous.......	10cc	9cc

Le nombre 8cc,2 obtenu pour 17° est peu différent de ces résultats. D'ailleurs l'étude actuelle est surtout comparative.

se poursuivre jusqu'à destruction complète des deux corps. Le système y reste homogène. Enfin cette réaction se prête mieux que toute autre à être réalisée sous l'influence de la lumière. C'est pour ces raisons qu'elle méritait une étude approfondie.

§ 1. — Vitesse de la réaction.

L'expérience montre tout d'abord que la réaction du chlorure ferrique et de l'acide oxalique, pris en proportions équivalentes, devient de moins en moins rapide à mesure qu'elle se prolonge. Ce ralentissement tient à la diminution progressive qu'éprouve, par l'effet même de la réaction, la quantité de matière décomposable. Il peut, comme on l'a déjà fait pour d'autres cas semblables (¹), s'interpréter et se calculer de la manière suivante.

Soit, à l'origine, p la quantité du mélange de chlorure ferrique et d'acide oxalique, pris en quantités équivalentes. Au bout du temps t, soit y la quantité du mélange déjà décomposée; la quantité non décomposée sera $(p - y)$. Si la réaction dépend seulement de la proportion du mélange actif existant à un moment donné, la relation la plus simple sera, en appelant K une constante,

$$\frac{dy}{dt} = K(p - y)$$

ou

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = K\left(1 - \frac{y}{p}\right),$$

(¹) Voir notamment le Mémoire de M. Berthelot (*Annales de Chimie et de Physique*, octobre 1869, p. 147) sur la décomposition du formiate de baryte et mon *Étude sur les équilibres chimiques* (Paris, 1881, chez Dunod, extrait de l'*Encyclopédie chimique* dirigée par M. Fremy, 3ᵉ Partie, Chapitre I, p. 178.

d'où, par intégration,

$$\log\left(1-\frac{y}{p}\right) = -K't,$$

en changeant la constante [1], afin d'employer les logarithmes vulgaires au lieu des logarithmes népériens, de sorte que $K' = 0{,}4343\,K$.

L'inverse de la constante K' est le temps nécessaire pour que les $\frac{9}{10}$ de la décomposition possible soient effectués, car alors on a $K't = 1$, d'où $t = \frac{1}{K}$.

Considérons la réaction à l'origine. Pour $t = 0$,

$$\left(\frac{dy}{dt}\right)_0 = Kp$$

ou

$$\left(\frac{d\frac{y}{p}}{dt}\right)_0 = K,$$

de sorte que K est proportionnel à la fraction de décomposition observée au début de la réaction, en appelant *fraction de décomposition* le rapport $\frac{y}{p}$ de la quantité de matière décomposée à la quantité de matière susceptible de décomposition. En d'autres termes, K est la *vitesse initiale de la réaction rapportée à l'unité de poids.*

Ainsi, vers 100°, on a

$$K = 0{,}16 \qquad \text{et} \qquad K' = 0{,}16 \times 0{,}4343 = 0{,}07.$$

Cela veut dire que, si la composition du mélange actif

[1] Dans les publications préalables de ces expériences, c'est K′ qui a été employé au lieu de K pour exprimer les résultats.

ne changeait pas par suite de la réaction même, il y aurait les $\frac{16}{100}$ de la masse décomposée en une heure.

On peut ainsi, lorsqu'on a recueilli une série d'observations, si nombreuses qu'elles soient, les calculer toutes avec une seule d'entre elles prise comme donnée.

Il suffit pour cela d'introduire cette donnée $\left(t_1 \frac{y_1}{p_1}\right)$ dans la formule

$$\log\left(1 - \frac{y}{p}\right) = -Kt.$$

On obtient ainsi la valeur de K et l'on s'en sert pour calculer les différentes valeurs de $\frac{y}{p}$ correspondant à celles de t.

On peut exprimer y et p par les volumes de gaz dégagé; p est alors le volume total de gaz susceptible d'être obtenu après épuisement complet et se calcule d'après l'équation chimique

$$\tfrac{1}{2}\,C^4O^8H^2 + Fe^2Cl^3 = 2\,FeCl + HCl + C^2O^4.$$

Il en résulte que pour 20^cc du mélange de liquides actifs normaux ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 2^{lit}$) le volume de gaz dégagé est 223^cc à la température de 0° et 243^cc à la température de 25°.

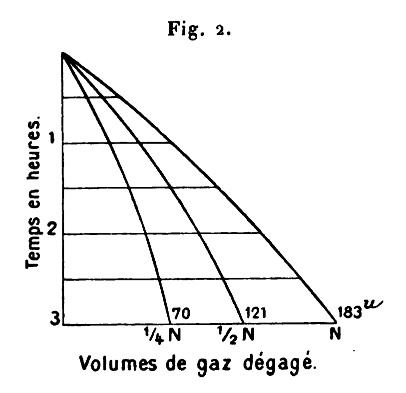
Les spécimens détaillés qui sont rapportés ci-après montrent que cette théorie concorde avec l'expérience.

Expériences simultanées faites dans l'eau bouillante avec 40^{cc} *de mélanges de liquides normaux,* $\frac{1}{2}$ *normaux,* $\frac{1}{4}$ *normaux, soit* ($Fe^2Cl^3 + \frac{1}{2}C^4O^8H^2$) *amenés à* 2^{lit}, 4^{lit}, 8^{lit}.

Volumes de gaz observés ramenés à 25° et 760^{mm}.
Température de l'eau bouillante : 99°,8.

Temps en heures.	Volume de gaz dégagé par 40^{cc} du mélange de liquides					
	normaux.		$\frac{1}{2}$ normaux.		$\frac{1}{4}$ normaux.	
	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.
h	cc	cc	cc	cc	cc	cc
0,5.........	40	37	26	26	14	16
1	73	71	51	50	30	30
1,5........	103	102	72	71	42	43
2	132	131	90	89	53	53
3 Données.	183	»	121	»	70	»
Gaz total possible..	486		243		121,5	
D'où vitesse initiale.	K = 0,157		0,229		0,287	
Rapports........	1		1,46		1,83	

Fig. 2.

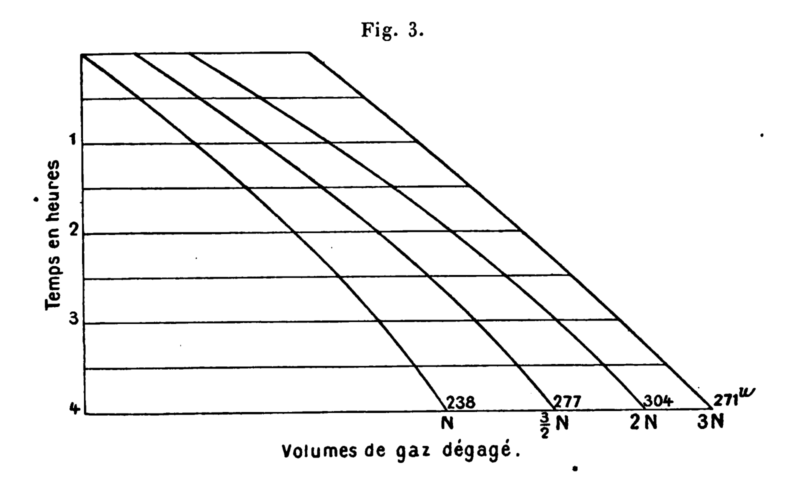


Expériences simultanées faites dans l'eau bouillante avec 40cc *de mélanges de liquides normaux,* $\frac{3}{2}$ *normaux, binormaux et trinormaux, soit* ($Fe^2Cl^3 + \frac{1}{2}C^2O^8H^2$) *amenés à* $2^{\text{lit}}\frac{3}{4}$ $1^{\text{lit}}\frac{2}{3}$.

Volumes de gaz observés ramenés par le calcul à 25° et 760mm.
Température de l'eau bouillante : 100°,1.

Temps en heures.	Volume de gaz dégagés par 40cc du mélange de liquides normaux. Expérience.	normaux. Théorie.	$\frac{3}{2}$ normaux. Expérience.	$\frac{3}{2}$ normaux. Théorie.	binormaux. Expérience.	binormaux. Théorie.	trinormaux. Expérience.	trinormaux. Théorie.
h	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
0,5	**36**	39	**38**	44	**46**	45	**33**	37
1	**72**	75	**83**	85	**93**	87	**68**	73
1,5	**108**	108	**126**	123	**134**	128	**104**	108
2	**139**	139	**161**	160	**173**	166	**141**	142
2,5	**174**	167	**195**	194	**208**	203	**177**	176
3	**199**	193	**226**	226	**244**	238	**212**	208
4 Données.	**238**	»	**277**	»	**304**	»	**271**	»
Gaz total possible..		486		729		972		1458
D'où vitesse initiale.		K = 0,168		0,124		0,094		0,051
Rapports.........		1		0,74		0,56		0,31

Fig. 3.



Expériences simultanées à 70°, avec des mélanges de liquides normaux, $\frac{1}{2}$, $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{10}$ normaux, soit ($Fe^2Cl^3 + \frac{1}{2}C^4H^2O^8$) *amené à* 2^{lit}, 4^{lit}, 8^{lit} et 20^{lit}.

Volumes de gaz observés ramenés à 25° et 760mm : on a ajouté comme gaz dissous 0cc,8 pour 10cc de liquide, soit 4cc pour 50cc et 3cc,2 pour 40cc (Chap. I, § 3).

Temps en heures.	Température.	50cc mélange de liq. normaux.		50cc mélange de liq. $\frac{1}{2}$ N.		50cc mélange de liq. $\frac{1}{4}$ N.		40cc mélange de liq. $\frac{1}{10}$ N.	
		Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.
h	o	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
48,5.........	69,8	60	58	40	38	24	22	10	9
75	70,0	92	86	61	56	34	33	15	13
116	69,7	130	129	83	82	48	48	19	18
140,5.........	69,8	153	153	101	97	55	55	22	21
163,5.........	68,6	170	174	107	109	61	62	23	24
195,5 Données.	70,2	201	»	125	»	71	»	27	»

Gaz total possible......	607,5	303,8	151,9	48,6
D'où vitesse initiale....	K = 0,00206	0,00273	0,00323	0,00409
Rapports..........	1	1,32	1,57	1,99

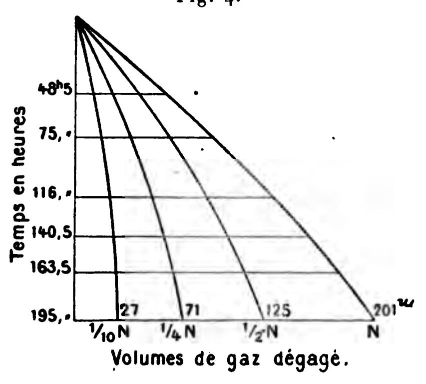
Si l'on considérait le gaz comme saturé d'humidité, on aurait

Vitesses initiales.......	K = 0,00199	0,00262	0,00310	0,00391
Rapports..............	1	1,32	1,56	1,97

Le dosage par le permanganate de potasse a donné

Fraction décomposée $\frac{y}{p}$.	0,319	0,400	0,472	0,545
D'où vitesse initiale....	K = 0,00197	0,00262	0,00329	0,00404
Rapports..............	1	1,33	1,66	2,05

Fig. 4.



Expérience prolongée faite dans l'eau bouillante avec 40^{cc} *de liquides normaux, soit* $(Fe^2Cl^3 + \frac{1}{2}C^4H^2O^8) = 2$ litres.

Tubes soudés. — Volumes de gaz observés, ramenés par le calcul à 25° et 760^{mm}.

Temps en heures.	Volume de gaz dégagé par 40^{cc}. Expérience.	Théorie en prenant pour données le gaz après 2^h.	Théorie en prenant pour données le gaz après 4^h.	Théorie en prenant pour données le gaz après 7^h.	Fraction de décomposition $\frac{y}{p}$ d'après l'expérience.
h	cc	cc	cc	cc	
0,5	33	39	36	34	0,068
1	67	74	70	66	0,138
2	137	»	130	124	0,281
3	183	190	181	173	0,377
4	225	235	»	216	0,463
5	261	273	263	253	0,537
6	286	305	294	285	0,588
7	312	333	323	»	0,642
Gaz total possible. .	»	486	486	486	»
D'où vitesse initiale.	»	K = 0,165	0,156	0,147	»

Cet exemple montre que la coïncidence avec la formule adoptée n'est pas absolue (*voir* à ce sujet Chap. V, § 7). Elle est la plus satisfaisante lorsqu'on prend pour donnée le gaz dégagé après quatre heures, correspondant aux 0,463 de la décomposition totale.

On verra (Chap. IV, § 3) que l'influence des produits (2FeCl + HCl) engendrés incessamment par la réaction ne produit pas de perturbation sensible dans la loi de la vitesse.

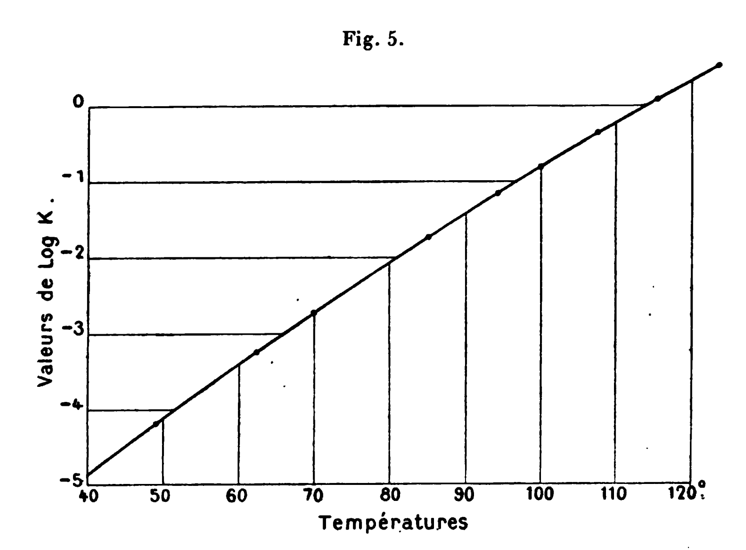
§ 2. — Influence de la température.

La décomposition de l'acide oxalique par le chlorure ferrique est accélérée par l'élévation de température comme la plupart des réactions chimiques.

Les valeurs de la constante K exprimant la vitesse initiale de la réaction et déterminées par le calcul indiqué ci-dessus résument toutes les expériences de ce genre.

Cette vitesse augmente très rapidement avec la température suivant les allures d'une fonction exponentielle. En comparant à la température le logarithme de K, on obtient une courbe d'une régularité remarquable qui diffère peu d'une ligne droite.

Fig. 5.



Les expériences rapportées ci-après concordent avec la formule suivante où θ est la température comptée à partir de 0°, soit ($\theta + 273°$) la température absolue :

$$\log K = -20{,}615 \frac{114{,}19 - \theta}{273 + \theta}.$$

Température θ.	Vitesse initiale K de la réaction d'après l'expérience.	Vitesse initiale K de la réaction d'après la formule.	Log K d'après la formule.
124°	»	3,23	0,5094
123,5	2,41	2,88	0,4586
115	1,12	1,10	0,0430

Température θ.	Vitesse initiale K de la réaction d'après l'expérience.	d'après la formule.	Log K d'après la formule.
107°,5	0,48	0,43	— 0,3625
100	»	0,164	— 0,7843
99,9 Donnée.	0,162	0,162	— 0,7900
99,5	»	0,154	— 0,8130
97	0,083	0,110	— 0,9578
94	0,065	0,074	— 1,1334
87	0,027	0,028	— 1,5570
85	0,021	0,021	— 1,6809
75	»	0,0048	— 2,3216
70	0,0022	0,0022	— 2,6559
65,2	0,00099	0,0011	— 2,9774
62,1	0,00054	0,00062	— 3,2045
49 Donnée.	0,000067	0,000067	— 4,1736
45	»	0,000033	— 4,4854
41	0,000040	0,000016	— 4,8051
40	0,000014	0,000013	— 4,8863
25	»	0,0000007	— 6,1700
15	»	0,00000008	— 7,1000
10	»	0,00000003	— 7,5896
0	»	0,000000002	— 8,6228

Température de 100° *obtenue par l'eau bouillante.* — La température varie légèrement suivant la pression barométrique, ainsi qu'on l'a indiqué pour chaque cas particulier. Ces variations expliquent en partie les différences obtenues dans la vitesse initiale de la réaction.

	Température de l'eau bouillante.	Volume de liquide.	Durée.	Volume de gaz.	Fraction de décomposition.	Vitesse K initiale de décomposition.
Tubes de dégagement soudés; mesure des hauteurs de glycérine et de sa température; gaz ramené à 25° et 760mm.						
	o	cc	h	cc		
Mesure de gaz.....	99,8	50	4	303	0,498	0,172
»	99,8	40	4	225	0,463	0,156
»	99,8	40	4	221	0,456	0,152
»	100,2	50	4	304	0,501	0,174
»	100,1	50	3	244	0,402	0,171
»	99,6	50	3	231	0,380	0,159
»	99,9	50	3	240	0,395	0,167
»	100,2	50	3	243	0,399	0,170
»	100,2	50	4	293	0,482	0,164
»	100,1	50	4	290	0,477	0,162
»	100,0	40	3	192	0,396	0,168
»	100,3	40	3	186	0,383	0,161
»	99,9	40	3	187	0,385	0,162
»	100,1	40	3	172	0,353	0,145
»	99,8	40	3	183	0,376	0,157
»	99,8	50	2	169	0,278	0,163
»	100,0	40	3	179	0,369	0,154
»	99,8	40	3	190	0,391	0,165
»	99,6	50	3	233	0,384	0,162
»	99,9	50	2	175	0,289	0,170
»	99,8	40	2	135	0,277	0,162
»	99,6	50	2	166	0,274	0,160
Dosage chimique..	99,6	50	3	»	0,358	0,148
Mesure de gaz....	100,2	40	4	235	0,484	0,166
Moyennes pour les 24 expériences.	99,9					0,1621

Nous prenons ce nombre comme résultat définitif.

Températures supérieures à 100°. — On chauffait en tubes scellés dans des dissolutions salines saturées bouillantes.

	Tempéra-ture.	Volume de liquide.	Durée.	Fraction $\frac{y}{p}$ décomposée.	Vitesse K initiale de décom-position.
	Température de 124° (de 123° à 124°,3). Ébullition de l'acétate de soude (¹).				
Dosage chimique.	123°,5	25cc	0h,45	0,662	2,41
	Température de 115° (de 114°,8 à 115°,7). Ébullition du chlorhydrate d'ammoniaque.				
Dosage chimique.	115,7	20	1	0,741	1,35
»	114,8	30	0,5	0,381	0,96
»	115	40	0,5	0,409	1,05
				Moyenne....	1,12
	Température de 107°,5. Ébullition du chlorure de sodium.				
Dosage chimique.	107	20	2	0,612	0,473
»	107	20	2	0,662	0,542
»	107,8	25	0,7	0,255	0,421
				Moyenne....	0,479

Températures inférieures à 100°. — On employait généralement un bain-marie d'environ quinze litres maintenu à une température sensiblement constante avec des régulateurs Schlœsing, Chancel ou Moitessier.

(¹) Avec l'acétate de soude l'expérience est difficile à cause des croûtes qui se forment dans la liqueur extrêmement concentrée : on ne peut guère dépasser une demi-heure à cause de la grande rapidité de la décomposition; comme l'échauffement demande quelques minutes, il y a une certaine incertitude sur le temps précis de la réaction.

	Volume de liquide.	Durée.	Volume de gaz recueilli.	Fraction $\frac{y}{p}$ décomposée.	Vitesse K initiale de décomposition.
			Température de 97°.		
Mesure de gaz...	20 cc	7,5 h m	108 cc	0,445	0,083
			Température de 94°.		
Mesure de gaz...	50	3,5	125	0,206	0,066
»	20	6,5	81	0,333	0,062
»	20	9	111	0,457	0,068
				Moyenne....	0,065
			Température de 87° environ.		
Mesure de gaz...	40	27	251	0,516	0,027
			Température de 85°.		
Mesure de gaz...	40	31,5	236	0,485	0,0211 }
Dosage chimique.	40	31,5	»	0,480	0,0207 }
Mesure de gaz...	20	6,5	26	0,107	0,0175
»	20	32	101	0,416	0,0168
»	20	6,58	25	0,101	0,0161

Nous prendrons comme nombre définitif 0,021, d'après la première expérience qui est de beaucoup la plus précise (grand volume de gaz; mesure exacte de la température du gaz et de la pression; concordance de la mesure du gaz et du dosage chimique).

Température de 70°.

Dans les expériences faites en mesurant le gaz dégagé, on a tenu compte du gaz dissous en le supposant de $0^{cc},8$ pour 10^{cc} de liquide (Chap. I, § 3).

	Température moyenne.	Volume de liquide.	Durée.	Volume de gaz recueilli.	Fraction $\frac{y}{p}$ décomposée.	Vitesse K initiale de décomposition.
	°	cc	h	cc		
Dosage chimique.	70,9	50	147,08	»	0,380	0,0033
Mesure de gaz...	70,1	50	194	229	0,377	0,0024
Dosage chimique.	70,1	50	194	»	0,376	0,0024
Mesure de gaz...	70,0	50	195	201	0,331	0,0021
Dosage chimique.	70,0	50	195	»	0,319	0,0020
Mesure de gaz...	69,7	50	146	159	0,262	0,0021
Dosage chimique.	69,7	50	146	»	0,243	0,0019
Mesure de gaz...	69,2	50	127	97	0,159	0,0014

Pour 70°,0, nous prendrons comme nombre définitif 0,0022

car la première et la dernière expérience de ce Tableau se rapportent à des températures notablement différentes de 70°.

Température de 65°,2.

On a tenu compte du gaz dissous en le supposant de $1^{cc},6$ pour 10^{cc} de liquide.

	Température moyenne.	Volume de liquide.	Durée.	Volume de gaz recueilli.	Fraction $\frac{y}{p}$ décomposée.	Vitesse K initiale de décomposition.
Mesure de gaz ramené à 25° et 760^{mm}.........	65,2	50	479,5	235	0,377	0,00099

Température de 62°.

On a tenu compte du gaz dissous en le supposant de $1^{cc},7$ pour 10^{cc} de liquide.

	Température moyenne.	Volume de liquide.	Durée.	Volume de gaz recueilli.	Fraction $\frac{y}{p}$ décomposée.	Vitesse K initiale de décomposition.
Mesure de gaz ramené à 25° et 760^{mm}.........	62,1	60	769	250	0,337	0,00054

Température de 49°.

Le gaz dissous, déterminé directement par expérience, est $6^{cc},5$ pour les 50^{cc}.

	Température moyenne.	Volume de liquide.	Durée.	Volume de gaz recueilli.	Fraction $\frac{y}{p}$ décomposée.	Vitesse K initiale de décomposition.
Mesure de gaz....	49	50	265	8,5	0,014	0,000062
Dosage chimique.	49	50	265	»	0,017	0,000067

Étude spéciale des basses températures. — Il était intéressant de savoir si dans l'obscurité absolue la réaction se produit, bien qu'avec une lenteur extrême, aux mêmes températures où elle a lieu très rapidement sous l'in-

fluence de la lumière solaire, soit environ 44° (exceptionnellement, dans les journées très chaudes, 51° après une longue insolation). J'ai donc étudié spécialement la réaction dans l'obscurité à environ 40°.

		Température moyenne.	Volume de liquide.	Durée.	Fraction $\frac{y}{p}$ décomposée.	Vitesse K initiale de décomposition.
I.	Mesure de gaz.....	41°	20cc	319h	0,010	0,000032
	Dosage chimique...	»	»	»	0,015	0,000048
II.	Mesure de gaz.....	40	100	624	0,010	0,000016
	Dosage chimique...	»	»	»	0,007	0,000012

Dans ces deux cas, on a tenu compte du gaz dissous en le déterminant par expérience directe, aussitôt après avoir mis fin à la réaction. — Pour (I) le gaz dégagé était 0cc,8; pour (II), 4cc,4.

Ces résultats, surtout pour l'expérience (II), se rapprochent de ceux que donnerait la formule citée plus haut, car on a :

	Moyenne des deux procédés	
	d'après l'expérience.	d'après la formule.
A 41°......	0,000040	0,000015
A 40°......	0,000014	0,000013

Il résulte de là que *la réaction se poursuit encore, mais avec une lenteur extrême, vers* 40°.

A la température ordinaire, vers 10°, il paraît encore y avoir dans l'obscurité une légère réaction, mais d'une infinie lenteur. Les expériences suivantes, faites avec des mélanges de liquides normaux ($C^2O^3, HO + Fe^2Cl^3 = 2^{lit}$), indiquent en effet un petit commencement de décomposition.

a. J'ai comparé deux mélanges préparés depuis vingt-deux jours et deux ans. L'extraction de l'acide carbonique dissous a donné *zéro* pour les deux liquides. En y dosant sur 10cc le chlorure ferreux produit (permanganate de potasse dont 18gr,5 = 0gr,1 de fer), il a fallu verser 0cc,2 de plus dans le mélange ancien que dans le mélange récent.

b. Un mélange de liquides actifs normaux conservé depuis *six ans*

dans l'obscurité absolue (bâtiment non chauffé en hiver) a exigé pour 10^{cc} un volume de ce même permanganate compris, toutes corrections faites, entre 1^{cc},0 et 0^{cc},7, d'où la fraction de décomposition $\frac{y}{p}$ entre 0,019 et 0,014, et la vitesse initiale de décomposition K entre 0,0000037 et 0,0000027.

La formule de coordination admise plus haut donnerait respectivement pour les températures de 25°, 15° et 10° : 0,0000007; 0,00000008 et 0,00000003. Si l'on admettait que la température ait été chaque année pendant trois mois de 25° et le reste du temps de 10°, il en résulterait comme fraction de décomposition 0,010, ce qui ne s'écarte pas trop du nombre observé. Mais il est difficile pour de si petites valeurs de considérer ces expériences comme vraiment quantitatives.

En admettant 1,9 pour 100 de décomposé en six ans, la loi de la vitesse de la réaction $\frac{dy}{dt} = K\left(1 - \frac{y}{p}\right)$ indiquerait qu'en *cent ans* on n'aurait que 27 pour 100 de la masse décomposée.

On a donc dans le mélange d'acide oxalique et de chlorure ferrique, de même que dans l'éthérification, un exemple d'un système chimique qui se dirige très lentement à froid vers son état stable qui ici correspondrait à la décomposition complète.

§ 3. — Influence de différents excès d'eau à la température de 100°.

Chauffons deux tubes, l'un avec 20^{cc} du mélange de chlorure ferrique et d'acide oxalique normaux, l'autre avec 20^{cc} de ce même mélange additionné de 20^{cc} d'eau. L'expérience montre que, au lieu d'être égales, les décompositions, après un même temps, sont à peu près dans le rapport de 1 à 1,4 pour le cas qui vient d'être cité. Ainsi, *l'addition d'eau accélère la décomposition.*

Ce résultat est corrélatif de la décomposition du chlorure ferrique par l'eau sur laquelle nous reviendrons plus loin (Chap. VII, *Études de Thermochimie*).

Chacune des réactions, dans des solutions plus ou moins diluées, suit pour son compte la marche progressive

indiquée par la formule $\frac{dy}{dt} = K\left(1 - \frac{y}{p}\right)$ du § 1, mais la constante K a une valeur propre à chaque dilution.

On n'a donc qu'à prendre le rapport des valeurs de K à celle qui correspond au mélange des liquides normaux, Ces déterminations doivent être essentiellement comparatives; on sait que la moindre variation de température change notablement la vitesse de la réaction, de sorte qu'on ne peut prendre les rapports dont il s'agit que si les mélanges diversement dilués sont chauffés ensemble dans un même bain d'eau ([1]).

On ne peut pas pousser trop loin cette étude sur l'influence de la dilution, car avec le mélange des liquides $\frac{1}{50}$ et même $\frac{1}{20}$ normaux, il se produit au bout de quelques heures un dépôt ocreux assez considérable qui modifie l'état chimique du système; dès lors la formule qui donne la vitesse de la réaction n'est plus applicable. Au contraire, j'ai chauffé pendant neuf heures à 100°, le mélange des liquides $\frac{1}{10}$ normaux sans avoir de dépôt. Ces dissolutions $\frac{1}{10}$, $\frac{1}{20}$, $\frac{1}{50}$ normales contiennent respectivement $5^{gr},6$; $2^{gr},8$; $1^{gr},1$ de fer par litre (soit $16^{gr},2$; $8^{gr},1$; $3^{gr},2$ de chlorure ferrique supposé anhydre).

La courbe ci-dessous (*fig.* 6), qui résume graphiquement les expériences, montre que la vitesse initiale K de la réaction augmente régulièrement avec la dilution, mais de plus en plus lentement.

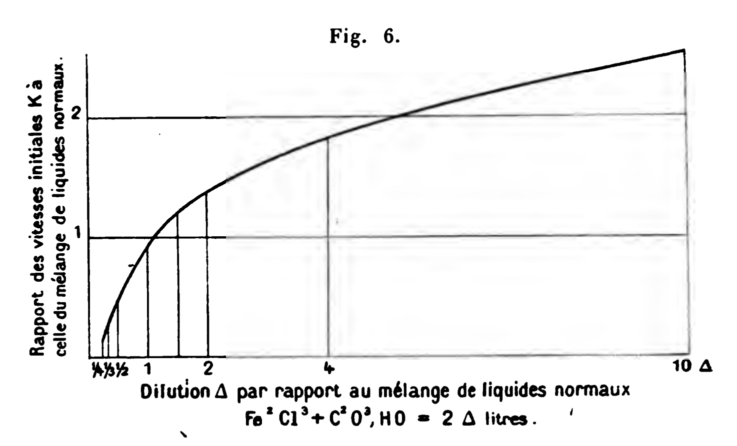
Nous donnons ci-dessous l'ensemble des résultats moyens de l'expérience. Nous les comparons en même temps à ceux que donne la formule de coordination

$$\frac{d\gamma}{d\Delta} = \frac{c}{\Delta + b},$$

([1]) On peut remarquer qu'une erreur sur l'instant où la température définitive est atteinte ne change pas les rapports à déterminer, car, dans la formule intégrale du § 1, t disparaît en divisant l'une par l'autre les deux valeurs de K pour deux expériences comparatives.

où γ est le rapport de la vitesse initiale K de la réaction à ce qu'elle est pour le mélange des liquides normaux, Δ la

Fig. 6.



dilution, de sorte qu'avec le mélange des liquides $\frac{1}{10}$ normaux, on ait $\Delta = 10$; c et b sont des constantes.

En intégrant et déterminant les constantes de manière à satisfaire aux expériences principales, on arrive à

$$\gamma = 0,9938 + 1,435 \log(\Delta + 0,01).$$

Dilution Δ.	Formule chimique des mélanges dilués $Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 2\Delta$ litres.	Rapport γ entre les vitesses initiales d'après l'expérience.	la formule.	
10	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 20$ lit.	2,62	2,43	
4	» 8	1,86	1,86	Donnée.
2	» 4	1,435	1,43	
1,5	» 3	1,27	1,25	
1	» 2	1	1	Donnée.
$\frac{2}{3}$ = 0,667	» $\frac{4}{3}$	0,76	0,75	
$\frac{4}{7}$ = 0,571	» $\frac{8}{7}$	0,65	0,66	
$\frac{1}{2}$ = 0,50	» 1	0,55 (de 0,50 à 0,58)	0,57	Donnée.
$\frac{2}{5}$ = 0,40	» $\frac{4}{5}$	0,40	0,44	
$\frac{1}{3}$ = 0,333	» $\frac{2}{3}$	0,30 (de 0,29 à 0,31)	0,33	
$\frac{1}{4}$ = 0,250	» $\frac{1}{2}$	0,18 (de 0,16 à 0,19)	0,15	

Voici le détail des expériences.

Mélanges plus dilués que le mélange des liquides normaux.

urée.	Volume de liquide.		$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 2^{lit}$.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 3^{lit}$.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 4^{lit}$.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 8^{lit}$.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 20^{lit}$.
			Mélanges de liquides				
			N.	$\frac{2}{3}$ N.	$\frac{1}{2}$ N.	$\frac{1}{4}$ N.	$\frac{1}{10}$ N.
		A. Tubes de dégagement soudés; mesure des hauteurs de glycérine et de sa température; gaz ramené à 25° et 760mm.					
4h	60cc	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,501	»	»	»	0,803
sures de gaz..		K........	0,174	»	»	»	0,406
		Rapports.	1				2,33 (1)
4	50	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,482	»	0,606	»	»
sures de gaz..		K........	0,164	»	0,233	»	»
		Rapports.	1		1,42		
3	40	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,385	»	0,517	0,601	»
sures de gaz..		K........	0,162	»	0,243	0,306	»
		Rapports.	1		1,50	1,89	
3	40	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,376	»	0,497	0,578	»
sures de gaz..		K........	0,157	»	0,229	0,287	»
		Rapports.	1		1,46	1,83	
3	40	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,369	0,413	0,496	»	»
esures de gaz..		K........	0,154	0,179	0,228	»	»
		Rapports.	1	1,17	1,49		
3	40	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,391	0,457	0,478	0,552	»
esures de gaz..		K........	0,165	0,203	0,217	0,268	»
		Rapports.	1	1,23	1,31	1,62	
2	50	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,274	0,338	0,364	0,464	»
esures de gaz..		K........	0,161	0,206	0,227	0,312	»
		Rapports.	1	1,29	1,42	1,95	
3	50	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,358	0,431	0,474	0,552	0,740
osage chimique.		K........	0,148	0,188	0,214	0,268	0,450
		Rapports.	1	1,27	1,45	1,81	3,04
oyennes pour les expériences du groupe A..............			1	1,24	1,44	1,82	2,69

(1) Pour cette première expérience faite avec le mélange des liquides $\frac{1}{10}$ normaux, le gaz été recueilli sur le mercure.

Durée.	Volume de liquide.		$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 2^{lit}$.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 3^{lit}$.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 4^{lit}$.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 8^{lit}$.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 20^{lit}$.
			Mélanges de liquides				
			N.	$\frac{2}{3}$ N.	$\frac{1}{2}$ N.	$\frac{1}{4}$ N.	$\frac{1}{10}$ N.
		B. Tubes de dégagement ajustés à des bouchons.					
3^h	50^{cc}	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,376	»	0,504	0,598	0,747
Mesures de gaz..		K........	0,157	»	0,234	0,304	0,459
		Rapports.	**1**		**1,49**	**1,94**	**2,92**
2	60	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,262	»	»	»	0,534
Mesures de gaz..		K........	0,152	»	»	»	0,381
		Rapports.	**1**				**2,51**
2,5	40	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,306	»	0,392	0,495	»
Mesures de gaz..		K........	0,146	»	0,199	0,273	»
		Rapports.	**1**		**1,36**	**1,87**	
2,42	40	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,323	»	0,450	0,513	»
Mesures de gaz..		K........	0,161	»	0,247	0,297	»
		Rapports.	**1**		**1,53**	**1,84**	
2	50	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,265	»	0,320	0,444	»
Dosage chimique.		K........	0,154	»	0,193	0,294	»
		Rapports.	**1**		**1,26**	**1,91**	
2	50	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,253	»	0,350	»	»
Dosage chimique.		K........	0,146	»	0,215	»	»
		Rapports.	**1**		**1,48**		
2	100	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,293	»	»	»	0,566
Mesures de gaz..		K........	0,173	»	»	»	0,418
		Rapports.	**1**				**2,41**
4	20	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,490	»	0,609	»	»
Mesures de gaz..		K........	0,168	»	0,235	»	»
		Rapports.	**1**		**1,40**		
3	20	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,414	0,470	»	»	»
Mesures de gaz..		K........	0,178	0,212	»	»	»
		Rapports.	**1**	**1,19**			

			$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 2^{lit}.$	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 3^{lit}.$	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 4^{lit}.$	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 8^{lit}.$	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 20^{lit}.$
	Volume de		Mélanges de liquides				
rée.	liquide.		N.	$\frac{2}{3}$ N.	$\frac{1}{2}$ N.	$\frac{1}{4}$ N.	$\frac{1}{10}$ N.
3^h	20^{cc}	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,391	0,482	0,509	0,629	»
sures de gaz..		K........	0,166	0,219	0,237	0,330	»
		Rapports.	1	1,32	1,43	2,00	
3	20	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,395	0,497	0,527	0,616	»
sures de gaz..		K........	0,168	0,229	0,249	0,319	»
		Rapports.	1	1,37	1,49	1,90	
2	50	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,273	»	0,369	0,461	»
sures de gaz..		K........	0,160	»	0,230	0,309	»
		Rapports.	1		1,44	1,94	
4	20	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,461	0,568	0,626	0,721	»
sures de gaz..		K........	0,155	0,210	0,246	0,319	»
		Rapports.	1	1,36	1,59	2,07	
2	50	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,279	»	0,379	0,428	0,544
sures de gaz..		K........	0,164	»	0,238	0,279	0,392
		Rapports.	1		1,45	1,71	2,40
3	50	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,379	»	0,471	0,585	»
sures de gaz..		K........	0,159	»	0,212	0,293	»
		Rapports.	1		1,34	1,85	
3	20	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,395	»	0,494	0,645	»
sures de gaz..		K........	0,168	»	0,227	0,346	»
		Rapports.	1		1,35	2,06	
3	20	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,391	»	0,510	0,579	»
sures de gaz..		K........	0,165	»	0,238	0,289	»
		Rapports.	1		1,44	1,75	
yennes des résultats obtenus pour les rapports de K dans les expériences du groupe B.			1	1,31	1,43	1,90	2,56
yennes générales des deux groupes A et B comptés chacun pour la même valeur.			1	1,27	1,435	1,86	2,62

Mélanges plus concentrés que le mélange des liquides normaux.

			$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 2$ litres.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = \frac{4}{3}$ litre.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = \frac{8}{7}$ litre.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 1$ litre.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = \frac{4}{5}$ litre.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = \frac{2}{3}$ litre.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = \frac{1}{2}$ litre.
	Volume de liquide.		Mélanges de liquides						
Durée.			N.	$\frac{3}{2}$ N.	$\frac{7}{4}$ N.	2 N.	$\frac{5}{2}$ N.	3 N.	4 N.
4^h	40^{cc}	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,463	»	»	0,293	»	0,173	»
Mesures de gaz.		K........	0,156	»	»	0,087	»	0,048	»
		Rapports.	1			0,56		0,31	
4	40	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,490	0,380	»	0,313	»	0,186	0,114
Mesures de gaz.		K........	0,168	0,124	»	0,094	»	0,051	0,030
		Rapports.	1	0,74		0,56		0,31	0,18
3	50	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,376	»	»	»	»	0,132	»
Mesures de gaz.		K........	0,157	»	»	»	»	0,047	»
		Rapports.	1					0,30	
3	40	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,373	»	»	0,206	»	0,132	0,083
Mesures de gaz.		K........	0,155	»	»	0,077	»	0,047	0,029
		Rapports.	1			0,50		0,30	0,19
4	20	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,488	»	»	0,300	»	0,182	0,108
Mesures de gaz.		K........	0,167	»	»	0,089	»	0,050	0,029
		Rapports.	1			0,53		0,30	0,17
3	20	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,379	0,314	0,271	0,236	0,171	0,127	0,072
Mesures de gaz.		K........	0,159	0,126	0,105	0,090	0,063	0,045	0,025
		Rapports.	1	0,79	0,66	0,57	0,40	0,29	0,16
3	20	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,395	0,310	0,277	0,252	0,183	»	0,089
Mesures de gaz.		K........	0,168	0,124	0,108	0,097	0,067	»	0,012
		Rapports.	1	0,74	0,64	0,58	0,40	»	0,19
Moyennes des résultats obtenus pour les rapports de K			1	0,76	0,65	0,55	0,40	0,30	0,18

Mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique solides; réaction en l'absence de l'eau. — On ne peut pas aller plus loin en mêlant des dissolutions de plus en plus concentrées d'acide oxalique et de chlorure ferrique; on est limité par les solubilités de ces deux corps, même en les chauffant séparément avant le mélange. Mais on peut prendre les deux corps solides et leur ajouter ou non un peu d'eau. Voici un exemple :

Durée.		40cc mélange de liquides normaux, soit $Fe^2Cl^3 + C^2O^3, 3HO + 107HO$.	Mélanges de: 3,15 gr ac. oxal. 8,12 chlor. ferr. 10,8 eau, soit $Fe^2Cl^3 + C^2O^3, 3HO + 24HO$.	Mélanges de: 3,15 gr ac. oxal. 8,12 chlor. ferr. 5,4 eau, soit $Fe^2Cl^3 + C^2O^3, 3HO + 12HO$.
7h	$\left(\frac{y}{p}\right)$.....	0,669	0,056	0,020
	K........	0,158	0,0083	0,0029
	Rapports.	1	0,052	0,018
				Odeur de chlore.

Ces deux mélanges, une fois faits, restent liquides à froid et leurs poids spécifiques sont respectivement 1,455 et 1,652, d'où il résulte que leurs rapports au mélange de liquides normaux sont 6,59 et 9,91.

La décomposition a été mesurée par le volume de gaz dégagé.

Ces résultats ne sont pas compris dans la formule de coordination citée plus haut. Mais aussi la réaction ne se passe plus entièrement de même. On sent, en effet, une odeur de chlore pour $Fe^2Cl^3 + C^2O^3, 3HO + 12HO$) et même déjà pour ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3, 3HO + 24HO$).

Ce changement de réaction devient encore plus net en chauffant à 100° des mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique solides sans aucune addition d'eau. Il se dégage alors de l'acide chlorhydrique et du chlore, mais pas sensiblement d'acide carbonique.

Quelques expériences ont été faites en chauffant vers 150° des mélanges solides de chlorure ferrique et d'acide oxalique déshydraté : ce dernier était préparé en chauffant six heures vers 85° dans le vide l'acide oxalique cristallisé pulvérisé. On a déterminé les rapports entre le chlore

et l'acide chlorhydrique dégagés (essai chlorométrique et dosage de H Cl à l'état de Ag Cl) ; ces rapports ne sont pas bien constants, car l'acide chlorhydrique peut être en partie retenu par les corps solides non encore attaqués comme le serait de l'eau hygrométrique. Malgré cette incertitude, la réaction peut être considérée comme étant

$$Fe^2Cl^3 + C^4O^8H^2 = Cl + 2HCl + 2(FeO, C^2O^3).$$

§ 4. — Influence d'un excès d'eau a différentes températures.

On peut se demander si les relations numériques que nous venons de constater entre la dilution et l'action chimique pour la température de 100° restent les mêmes aux autres températures.

L'intérêt principal de cette question est la comparaison des résultats avec ceux que l'on obtient sous l'influence de la lumière solaire : la même décomposition se produit alors, mais à des températures peu élevées. On peut se demander ce que deviendrait le rapport entre les dilutions si l'on pouvait pratiquement effectuer la réaction dans l'obscurité à ces mêmes températures très basses en la prolongeant pendant plusieurs mois ou plusieurs années.

Les expériences suivantes, faites à ce point de vue, montrent que *l'influence de la dilution aux basses températures est à peu près la même qu'à* 100°, *mais cependant un peu moins énergique*. On comprend qu'il doive en être ainsi, puisque l'action décomposante de l'eau sur les sels ferriques augmente avec la température.

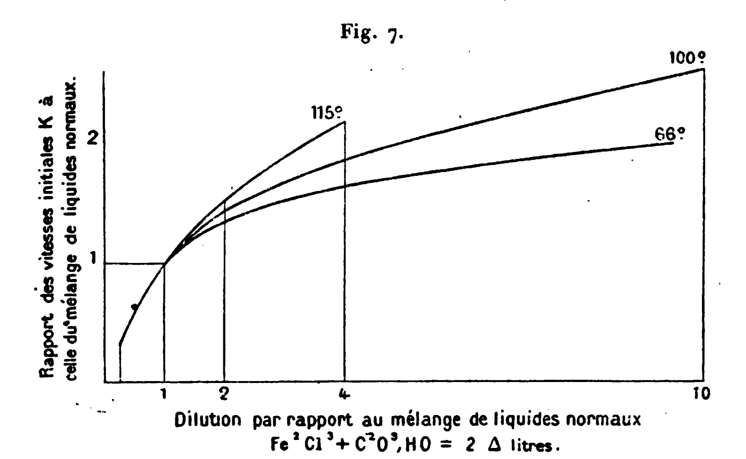
On arrive à cette conclusion en comparant surtout les températures extrêmes qu'on a pu atteindre avec certitude dans l'obscurité : 115°, 100° et 66°. Cette dernière température n'est pas trop éloignée de celle de 45° à 50° que

prennent les mêmes liquides exposés au soleil. On remarquera dans le même sens que les différences s'accentuent pour les grandes dilutions. Aussi le Tableau suivant peut être considéré comme résumant les déterminations faites sur cette question ; les températures intermédiaires y ont été supprimées à dessein comme ne donnant pas de différences assez sensibles.

Rapports entre les valeurs de K *pour les différentes dilutions, en prenant pour terme de comparaison le mélange de liquides normaux.*

	Température.	Mélanges de liquides actifs normaux. $Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO = 2^{lit}$.	$\frac{1}{2}$ normaux. $Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO = 4^{lit}$.	$\frac{1}{4}$ normaux. $Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO = 8^{lit}$.	$\frac{1}{10}$ normaux. $Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO = 20^{lit}$.
Expériences.	115°........	1	1,57	2,14	»
	100........	1	1,435	1,86	2,62
	66 (de 62° à 70°).	1	1,35	1,61	2,03
Extrapolation :	50........	1	1,31	1,49	1,75

Fig. 7.



Ces résultats s'accordent avec les formules suivantes provenant, comme pour le § 3, de $\frac{d\gamma}{d\Delta} = \frac{c}{\Delta + b}$.

à 115°	$\gamma = 0,9918 + 1,907 \log(\Delta + 0,01)$
à 100	$\gamma = 0,9938 + 1,435 \log(\Delta + 0,01)$
à 66	$\gamma = 0,9956 + 1,018 \log(\Delta + 0,01)$

d'où pour

	$\Delta = 1.$	$\Delta = 2.$	$\Delta = 4.$	$\Delta = 10.$
à 115°	1	1,57	2,14 donnée	3,00
à 100	1	1,43	1,86 »	2,43
à 66	1	1.30	1,61 »	2,01

Voici le détail des expériences.

Mélanges plus dilués que le mélange des liquides normaux.

Durée.	Volume de liquide.		Mélange de liquides N.	$\frac{2}{3}$ N.	$\frac{1}{2}$ N.	$\frac{1}{4}$ N.	$\frac{1}{10}$ N.
		Température de 115° (Ébullition du chlorhydrate d'ammoniaque.)					
$0^h,5$	25^{cc}	$\left(\frac{y}{p}\right)$....	0,381	0,470	0,524	0,640	»
Dosage chimique		K	0,960	1,271	1,483	2,045	»
		Rapports	1	1,33	1,55	2,13	
$0^h,5$(1)	25^{cc}	$\left(\frac{y}{p}\right)$....	0,409	»	0,570	0,687	»
Dosage chimique		K	1,053	»	1,672	2,265	»
		Rapports	1	1	1,59	2,15	»
Moyennes pour les rapports de K.		....	1	1,33	1,57	2,14	
		Température de 107°,5 (Ébullition du chlorure de sodium.)					
$0^h,7$	25^{cc}	$\left(\frac{y}{p}\right)$....	0,255	0,323	0,363	0,403	»
Dosage chimique		K.......	0,421	0,558	0,644	0,738	»
		Rapports	1	1,32	1,53	1,75	

(1) Dans cette expérience à 115°, les durées de l'immersion ont été respectivement de $0^h,5$, $0^h,505$ et $0^h,512$ pour les trois tubes; on en a tenu compte pour le calcul de K.

Durée	Volume de liquide.		Mélange de liquides N.	$\frac{2}{3}$ N.	$\frac{1}{2}$ N.	$\frac{1}{4}$ N.	$\frac{1}{10}$ N.
Température de 69°-70°. On a tenu compte du gaz dissous.							
194h	50cc	$\left(\frac{y}{p}\right)$	0,377	»	0,455	»	»
Mesures de gaz..		K	0,0024	»	0,0031	»	»
		Rapports.	1		1,28		
194	50	$\left(\frac{y}{p}\right)$	0,376	»	0,456	»	»
Dosage chimique.		K	0.0024	»	0,0031	»	»
		Rapports.	1		1,29		
195	50	$\left(\frac{y}{p}\right)$	0,331	»	0,412	0,467	0,549
Mesures de gaz..		K	0,0021	»	0,0027	0,0032	0,0041
		Rapports.	1		1,32	1,57	1,99
195	50	$\left(\frac{y}{p}\right)$	0,319	»	0,400	0,472	0,545
Dosage chimique.		K	0,0020	»	0,0026	0,0033	0,0040
		Rapports.	1		1,33	1,66	2,05
146	50	$\left(\frac{y}{p}\right)$	0,262	»	0,345	»	0,454
Mesures de gaz..		K	0,0021	»	0,0029	»	0,0041
		Rapports.	1		1,39		1,99
146	50	$\left(\frac{y}{p}\right)$	0,243	»	0,326	»	0,400
Dosage chimique.		K	0,0019	»	0,0027	»	0,0035
		Rapports.	1		1,42		1,84
127	50	$\left(\frac{y}{p}\right)$	0,159	0,200	0,223	»	»
Mesures de gaz..		K	0,0014	0,0018	0,0020	»	»
		Rapports.	1	1,29	1,46	»	»
Température de 65°,2. On a tenu compte du gaz dissous.							
479,5	50	$\left(\frac{y}{p}\right)$	0,377	»	0,437	0,519	»
Mesures de gaz..		K	0,00099	»	0,00120	0,00153	»
		Rapports.	1		1,21	1,54	
Température de 62°,1. On a tenu compte du gaz dissous.							
769	60	$\left(\frac{y}{p}\right)$	0,337	»	0,441	0,493	0,600
Mesures de gaz..		K	0,00054	»	0,00076	0,00088	0,00119
		Rapports.	1		1,41	1,65	2,23
Moyenne des résultats obtenus pour les températures comprises entre 70° et 62°.			1	1,29?	1,35	1,61	2,03

Mélanges plus concentrés que le mélange de liquides normaux.

Ces expériences ne sont citées que pour mémoire, car les différences avec les résultats obtenus à 100° sont à peu près de l'ordre des erreurs d'expériences. On a trouvé :

Températures	71°	100°	115°
Rapports entre les valeurs de K pour le mélange des liquides normaux et trinormaux	0,29	0,30	0,32

CHAPITRE III.

RÉACTION DES DISSOLUTIONS D'ACIDE OXALIQUE ET DE CHLORURE FERRIQUE EN PRÉSENCE D'UN EXCÈS DE L'UN DES RÉACTIFS.

Quel que soit le réactif en excès, on peut étudier son influence de deux manières, soit en augmentant sa concentration dans un même volume de dissolution, soit en ajoutant au mélange à équivalents égaux des volumes de plus en plus grands de ce réactif : dans ce second cas l'influence de la dilution intervient.

§ 1. — Action du chlorure ferrique sur l'acide oxalique pris en excès :

$$Fe^2Cl^3 + n(C^2O^3, HO).$$

La vitesse de la réaction suit à peu près, malgré l'excès d'acide oxalique, la formule habituelle

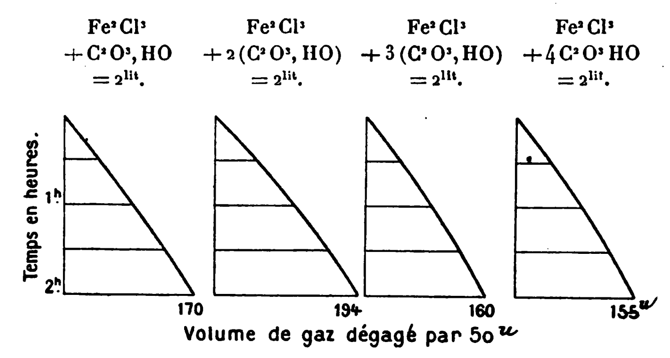
$$\frac{dy}{dt} = K(p - y).$$

Chlorure ferrique et acide oxalique diversement concentré ($Fe^2Cl^3 + n\,C^2O^3HO = 2^{lit}$). — On a mêlé à du chlorure ferrique des dissolutions plus ou moins riches en acide, préparées à chaud ; malgré leur concentration, elles restent liquides à froid après le mélange.

Gaz dégagé par du chlorure ferrique mêlé à de l'acide oxalique

	Fe^2Cl^3 + (C^2O^3, HO) = 2 litres		Fe^2Cl^3 + 2 (C^2O^3, HO) = 2 litres		Fe^2Cl^3 + 3 (C^2O^3, HO) = 2 litres		Fe^2Cl^3 + 4 (C^2O^3, HO) = 2 litres	
	25 cc chlorure ferrique normal, 25 cc acide oxalique normal.		25 cc chlor. ferrique normal, 25 cc acide oxalique binormal.		25 cc chlor. ferrique normal, 25 cc acide oxalique trinormal.		25 cc chlor. ferrique normal, 25 cc acide oxalique quadrinormal.	
Temps en heures.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.
h	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
0,5..........	46	48	43?	56	51	45	38	43
1............	95	92	105	106	84	86	81	83
2 Données...	170	»	194	»	160	»	155	»
D'où vitesse initiale K.	0,164		0,192		0,153		0,147	
Rapports au mélange normal...........	1		1,17		0,93		0,90	

Fig. 8.



L'ensemble des expériences semblables a donné pour les rapports de la vitesse initiale à celle du mélange de liquides normaux pris à equivalents égaux :

	Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO = 2 litres.	Fe^2Cl^3 + 2 (C^2O^3 HO) = 2 litres.	Fe^2Cl^3 + 3 (C^2O^3, HO) = 2 litres.	Fe^2Cl^3 + 4 (C^2O^3, HO) = 2 litres.	Fe^2Cl^3 + 6 (C^2O^3, HO = 2 litres.
Rapports...	1	1,17	0,93	0,90	»
» ...	1	»	1,02	»	»
» ...	1	»	1,05	»	»
» ...	1	»	0,96	»	»
» ...	1	»	1,08	»	»
» ...	1	»	0,94	»	»
» ...	1	»	»	»	0,77
Moyennes.....		1,17	1,00	0,90	0,77

Chlorure ferrique et acide oxalique additionnés de divers volumes d'acide oxalique ($Fe^2Cl^3 + nC^2O^2,HO = m^{lit}$). — Voici les expériences :

Gaz dégagé par 40^{cc}. Tubes soudés. Gaz ramené à 25° et 760^{mm}.

Temps en heures.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 2$ litres. 40 cc mélange normal d'acide oxalique et de chlorure ferrique.		$Fe^2Cl^3 + 2(C^2O^3,HO) = 3$ litres. 40 cc mélange 2/3 normal à excès d'acide oxalique normal.		$Fe^2Cl^3 + 3(C^2O^3,HO) = 4$ litres. 40 cc mélange 1/2 normal à excès d'acide oxalique normal.		$Fe^2Cl^3 + 7(C^2O^3,HO) = 8$ litres. 40 cc. mélange 1/4 normal à excès d'acide oxalique normal.	
	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.
h	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
0,5.........	36	36	40	37	31?	24	3	4
1............	66	69	74	71	54	45	6	8
2............	127	128	128	126	88	82	15	16
3 Données...	179,4	»	169	»	111,3	»	22,8	»
D'où vitesse initiale K..	0,154		0,246		0,204		0,069	
Rapports au mélange de liquides normaux.	1		1,60		1,33		0,45	
Des expériences semblables, ont donné pour ce rapport....	1		1,61		»		0,41	
	1		1,47		1,31		»	

Gaz dégagé par 20^{cc}. Tubes soudés. Gaz ramené à 25° et 760^{mm}.

Temps en heures.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 2$ litres. 20 cc mélange normal d'acide oxalique et de chlorure ferrique.		$Fe^2Cl^3 + 3(C^2O^3,HO) = 3$ litres. 20 cc mélange $\frac{2}{3}$ normal à excès d'acide oxalique binormal.		$Fe^2Cl^3 + 5(C^2O^3,HO) = 4$ litres. 20 cc mélange $\frac{1}{2}$ normal à excès d'acide oxalique binormal.		$Fe^2Cl^3 + 13(C^2O^3,HO) = 8$ litres. 20 cc mélange $\frac{1}{4}$ normal à excès d'acide oxalique binormal.	
	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.
h	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
0,5.........	26	21	20	16	7	8	1,6	1,6
1............	44	40	35	31	15	15	3,4	3,1
2............	74	73	59	56	28	28	5,4	6,0
3 Données....	100,5	»	76	»	39	»	8,8	»
D'où vitesse initiale K..	0,178		0,211		0,143		0,052	
Rapports au mélange de liquides normaux.	1		1,19		0,81		0,29	

Résumé de l'ensemble des expériences relatives à l'influence d'un excès d'acide oxalique. — Groupons ensemble les résultats de toutes ces expériences, de manière à comparer les vitesses des réactions observées à celles qu'on aurait en opérant la même dilution avec l'eau d'après les données du Chapitre II, § 3.

	Rapport de K à sa valeur pour le mélange de liquides normaux.	Rapports de K si la dilution était faite avec l'eau (Ch. II).	Rapport de K à sa valeur pour la dilution semblable avec l'eau.
Mélanges à excès d'acide oxalique sans dilution.			
$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 2^{lit}$	1	1	1
» $+ 2(C^2O^3,HO) = 2$	1,17	1	1,17
» $+ 3(C^2O^3,HO) = 2$	1,00	1	1,00
» $+ 4(C^2O^3,HO) = 2$	0,90	1	0,90
» $+ 6(C^2O^3,HO) = 2$	0,77	1	0,77
Dilutions avec l'acide oxalique normal.			
$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 2^{lit}$	1	1	1
» $+ 2(C^2O^3,HO) = 3$	1,60	1,3	1,2
» $+ 3(C^2O^3,HO) = 4$	1,33	1,43	0,9
» $+ 7(C^2O^3,HO) = 8$	0,45	1,9	0,23
Dilutions avec l'acide oxalique binormal.			
$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 2^{lit}$	1	1	1
» $+ 3(C^2O^3,HO) = 3$	1,19	1,3	0,9
» $+ 5(C^2O^3,HO) = 4$	0,81	1,43	0,6
» $+ 13(C^2O^3,HO) = 8$	0,29	1,9	0,15

L'influence de la dilution par l'acide oxalique est donc très différente de celle de la dilution par l'eau; mais, en outre, ces expériences, de quelque manière qu'elles soient dirigées, manifestent deux résultats distincts.

Avec de grands excès d'acide oxalique, la réaction est retardée, et d'autant plus que l'excès d'acide oxalique est plus grand; cet effet s'observe toutes les fois qu'on

ajoute un corps étranger (Chap. IV); il se retrouvera aussi dans la décomposition des dissolutions d'oxalate ferrique chauffées seules ou avec de l'acide oxalique (Chap. V, § 4).

Au contraire, *pour de petits excès d'acide oxalique, la réaction est accélérée* jusqu'à ce qu'on ait amené $(Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO)$ à peu près à $(Fe^2Cl^3 + 3C^2O^3, HO)$. Cet effet singulier se rattache donc au déplacement de l'acide chlorhydrique par l'acide oxalique, et sera interprété plus tard (Chap. VIII, § 2). On conçoit, du reste, que le cas où l'acide oxalique est en excès soit très dictinct de celui du chlorure ferrique en excès; en effet, ce n'est que lorsque de $(Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO)$ on passe à $(Fe^2Cl^3 + 3C^2O^3, HO)$ que l'on a assez d'acide oxalique pour pouvoir prendre tout le fer en formant l'oxalate $(Fe^2O^3, 3C^2O^3)$.

Influence de la dilution sur la décomposition du mélange $(Fe^2Cl^3 + 3C^2O^3, HO)$. — Les expériences suivantes montrent qu'avec le *mélange à excès d'acide oxalique* $(Fe^2Cl^3 + 3C^2O^3, HO)$, équivalent à $(Fe^2O^3, 3C^2O^3 + 3HCl)$, *l'eau accroît la décomposition d'une manière beaucoup moins marquée qu'avec le mélange à équivalents égaux* $(Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO)$.

Gaz dégagé ramené à 25° et 760cc. Tubes soudés.

Temps en heures.	$Fe^2Cl^3 + 3(C^2O^3,HO) = 2$ litres. 50 cc mélange normal à excès d'acide oxalique.	$Fe^2Cl^3 + 3(C^2O^3,HO) = 4$ litres. 50 cc mélange à excès d'acide oxalique rendu 1/2 normal avec de l'eau.	$Fe^2Cl^3 + 3(C^2O^3,HO) = 8$ litres. 50 cc mélange à excès d'acide oxalique rendu 1/4 normal avec de l'eau.	$Fe^2Cl^3 + 3C^2O^3,HO = 2/3$ litre. Mélange à excès d'acide oxalique rendu trinormal par évaporation dans le vide.
4h......	292cc	166cc	98cc	Expérience non simultanée avec les précédentes.
D'où vitesse initiale K.	0,164	0,198	0,194	»
Rapport au mélange normal.	1	1,21	1,19	0,36
Tandis que pr les dilutions de $Fe^2Cl^3 + (C^2O^3,HO) = 2^{lit}$ ces rapports sont (Chap. II, § 3.)	1	1,43	1,86	0,30

§ 2. — Action de l'acide oxalique sur le chlorure ferrique pris en excès,

$$C^2O^3,HO + nFe^2Cl^3.$$

La vitesse de la réaction suit, malgré l'excès de chlorure ferrique, la formule habituelle

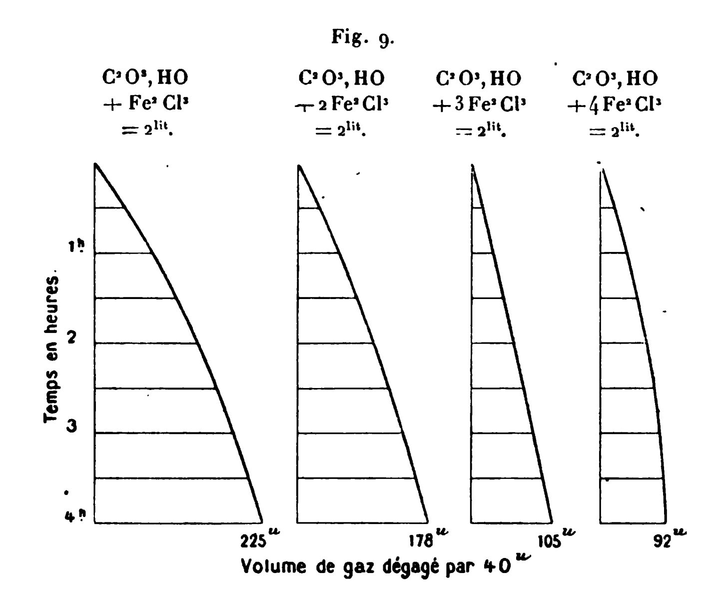
$$\frac{dy}{dt} = K(p - y).$$

Acide oxalique et chlorure ferrique de diverses concentrations ($C^2O^3,HO + nFe^2Cl^3 = 2^{lit}$). — Ce sont les systèmes formés en ajoutant à de l'acide oxalique du chlorure ferrique diversement concentré.

Gaz dégagé.

Temps en heures.	$C^2O^3,HO + Fe^2Cl^3$ = 2 litres. 20 cc acide oxalique normal. 20 cc Fe^2Cl^3 normal.		$C^2O^3,HO + 2Fe^2Cl^3$ = 2 litres. 20 cc acide oxalique normal. 20 cc Fe^2Cl^3 binormal.		$C^2O^3,HO + 3Fe^2Cl^3$ = 2 litres. 20 cc acide oxalique normal. 20 cc Fe^2Cl^3 trinormal.		$C^2O^3,HO + 4Fe^2Cl^3$ = 2 litres. 20 cc acide oxalique normal. 20 cc Fe^2Cl^3 quadrinormal.	
	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.
h	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
0,5..........	33	36	27	27	12	15	9	13
1............	67	70	53	53	27	29	23	25
2............	137	130	100	99	49	56	48	48
3............	183	181	141	141	78	81	69	71
4 données....	225	»	178	»	105	»	92	»
D'où vitesse initiale K..		0,156		0,091		0,061		0,052
Rapports au mélange normal		1		0,74		0,39		0,34

Fig. 9.



Mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique équivalent additionnés de divers volumes de chlorure ferrique ($C^2O^3HO + nFe^2Cl^3$) = *m litres*. — La dilution

du mélange normal y est effectuée, non pas avec de l'eau, mais avec du chlorure ferrique diversement concentré.

Expériences sur 40^{cc} de liquide : dilutions avec Fe^2Cl^3 normal.
Gaz dégagé.

Temps en heures.	$C^2O^3,HO + Fe^2Cl^3$ = 2 litres.		$C^2O^3,HO + 2Fe^2Cl^3$ = 3 litres.		$C^2O^3,HO + 3Fe^2Cl^3$ = 4 litres.	
	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.
h	cc	cc	cc	cc	cc	cc
1	75	74	40?	49	27	29
3 données....	189,8	»	125,3	»	76,1	»
D'où vitesse initiale K.		0,165		0,163		0,125
Rapports au mélange normal............		1		0,99		0,76

Expériences sur 50^{cc} de liquide : dilutions avec Fe^2Cl^3 diversement concentré.
Gaz dégagé.

Temps en heures.	$C^2O^3,HO + Fe^2Cl^3$ = 2 litres.		$C^2O^3,HO + 4Fe^2Cl^3$ = 4 litres.		$C^2O^3,HO + 5Fe^2Cl^3$ = 4 litres.		$C^2O^3,HO + 7Fe^2Cl^3$ = 4 litres.	
	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.
h	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
1	98	95	32	33	23	25	10	13
3 données....	242,5	»	89,3	»	68,8	»	37,6	»
D'où vitesse initiale K.		0,170		0,114		0,084		0,044
Rapports au mélange normal............		1		0,67		0,50		0,26

Expériences sur 20^{cc} de liquide : dilutions avec Fe^2Cl^3 trinormal.
Gaz dégagé.

Temps en heures.	$C^2O^3,HO + Fe^2Cl^3$ = 2 litres.		$C^2O^3HO + 4Fe^2Cl^3$ = 3 litres.		$C^2O^3HO + 19Fe^2Cl^3$ = 8 litres.	
	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.
h	cc	cc	cc	cc	cc	cc
1	38	37	12	12	2	2
3 données....	95	»	32	»	5	»
D'où vitesse initiale K.		0,165		0,074		0,015
Rapports au mélange normal............		1		0,45		0,09

Résumé de l'ensemble des expériences relatives à l'influence d'un excès de chlorure ferrique. — **Groupons ensemble les résultats de toutes ces expériences de manière à comparer les vitesses des réactions observées à celles qu'on aurait en opérant la même dilution avec l'eau, d'après les données du Chapitre II, § 3 :**

	Rapport de K à sa valeur pour le mélange de liquides normaux.	Rapports de K si la dilution était faite avec l'eau.	Rapport de K à sa valeur pour la dilution semblable faite avec l'eau.
Mélanges à excès de Fe^2Cl^3 ***sans dilution.***			
$C^2O^3,HO + Fe^2Cl^3 = 2^{lit}$	1	1	1
» $2Fe^2Cl^3 = 2$	0,74	1	0,74
» $3Fe^2Cl^3 = 2$	0,39	1	0,39
» $4Fe^2Cl^3 = 2$	0,34	1	0,34
Dilutions avec Fe^2Cl^3 ***normal.***			
$C^2O^3,HO + Fe^2Cl^3 = 2^{lit}$	1	1	1
» $2Fe^2Cl^3 = 3$	0,99	1,3	0,74
» $3Fe^2Cl^3 = 4$	0,76	1,43	0,53
Dilutions avec Fe^2Cl^3 ***trinormal.***			
$C^2O^3,HO + Fe^2Cl^3 = 2^{lit}$	1	1	1
» $4Fe^2Cl^3 = 3$	0,45	1,3	0,34
» $19Fe^2Cl^3 = 8$	0,09	1,9	0,05

On voit que toujours *un excès de chlorure ferrique retarde les réactions.* Le retard croît d'une manière continue avec l'excès de chlorure ferrique.

CHAPITRE IV.

RÉACTION DES DISSOLUTIONS D'ACIDE OXALIQUE ET DE CHLORURE FERRIQUE EN PRÉSENCE DE DIFFÉRENTS CORPS ÉTRANGERS.

Les corps étrangers étudiés ici sont :

le chlorure ferreux ;
l'acide chlorhydrique ;
le mélange de chlorure ferreux et d'acide chlorhydrique ($2\,FeCl + HCl$), c'est-à-dire identique au produit de la réaction poussée jusqu'à épuisement;
divers chlorures alcalins.

Nous examinerons aussi l'influence de différents corps poreux.

Les expériences ont toutes été faites à 100°. Dans tous les cas étudiés, la vitesse de la réaction suit, malgré le corps étranger, la formule habituelle

$$\frac{dy}{dt} = K(p - y).$$

§ 1. — Influence du chlorure ferreux sur la réaction de l'acide oxalique et du chlorure ferrique

$$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO + n FeCl.$$

On employait du chlorure ferreux cristallisé à froid, obtenu par le fer et l'acide chlorhydrique étendu : on a vérifié par l'analyse sa formule ($FeCl + 4HO$).

Mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique équivalent additionnés de chlorure ferreux diversement concentrés : $Fe^2Cl^3 + C^2O^2,HO + nFeCl = 4^{lit}$. — Voici les expériences :

Gaz dégagé par les mélanges suivants :

Temps en heures.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO$ = 2 litres. 20cc mélange de liquides normaux.		$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO$ + eau = 4 litres. 20cc mélange 1/2 normal à excès d'eau.		$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + 2FeCl$ = 4 litres. 20cc mélange 1/2 normal à excès de FeCl normal.		$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + 4FeCl$ = 4 litres. 20cc mélange 1/2 normal à excès de FeCl binormal.		$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + 6FeCl$ = 4 litres. 20cc mélange 1/2 normal à excès de FeCl trinormal.		$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + 8FeCl$ = 4 litres. 20cc mélange 1/2 normal à excès de FeCl quadrinormal.	
	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.
h	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
0,5	19	20	10	14	11	11	3	7	5	6	3	4
1	38	38	25	26	21	21	14	15	13	12	9	9
2,5	84	85	53	55	47	46	31	33	26	28	17	20
4 Données	121	»	75	»	65	»	48	»	41	»	31	»
D'où vitesse initiale K		0,172		0,242		0,192		0,127		0,104		0,073
Rapport au mélange de liquides normaux		1		1,40		1,12		0,74		0,63		0,42
Rapport des valeurs de K à celles de mélange aqueux de même dilution		»		1		0,80		0,53		0,43		0,30

Mélanges d'acide oxalique et chlorure ferrique équivalent additionnés de divers volumes de chlorure ferreux : $Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO + n FeCl = m^{lit}$. — Voici les expériences :

Tubes soudés. — Gaz dégagé ramené à 25° et 760mm.

Temps en heures.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO$ = 2 litres. 50 cc mélange normal d'acide oxalique et de chlorure ferrique. Expérience.	Théorie.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO + FeCl$ = 3 litres. 60 cc mélange 2/3 normal à excès de FeCl normal. Expérience.	Théorie.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO + 2FeCl$ = 4 litres. 50 cc mélange 1/2 normal à excès de FeCl normal. Expérience.	Théorie.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO + 6FeCl$ = 8 litres. 60 cc mélange 1/4 normal à excès de FeCl normal. Expérience.	Théorie.
h	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
1............	99	95	84	87	52	51	32	31
3 Données...	244	»	210	»	130	»	78	»
D'où vitesse initiale K.	0,171		0,188		0,186		0,187	
Rapport au mélange normal............	1		1,10		1,08		1,09	
Rapport au mélange aqueux de même dilution (Chap. II, § 3).			$\frac{1,10}{1,32} = 0,83$		$\frac{1,08}{1,43} = 0,76$		$\frac{1,09}{1,9} = 0,57$	

Résultats généraux de l'ensemble des expériences relatives à l'influence d'un excès de chlorure ferreux. — La comparaison peut se faire, soit par rapport au mélange normal ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO$) pris seul, soit par rapport aux dilutions semblables faites avec l'eau pure.

	Rapports de K à sa valeur pour le mélange de liquides normaux.	Rapports de K si la dilution était faite avec l'eau.	Rapports de K à sa valeur pour la dilution semblable avec l'eau.
$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO = 2^{lit}$	1	1	1
$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO + 2FeCl = 4$	1,12	1,43	0,78
» $4FeCl = 4$	0,74	1,43	0,53
» $6FeCl = 4$	0,63	1,43	0,43
» $8FeCl = 4$	0,42	1,43	0,30
$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO + FeCl = 3$	1,10	1,3	0,83
» $2FeCl = 4$	1,08	1,43	0,76
» $6FeCl = 8$	1,09	1,9	0,57

On voit que toujours le chlorure ferreux retarde la réaction par rapport à ce qu'elle serait avec une dilution semblable faite avec l'eau. — Pour une même dilution, le retard croît d'une manière continue avec l'excès de chlorure ferreux. Lorsque l'excès de ce sel n'est pas très prononcé, l'eau exerce encore, dans une certaine mesure, son influence accélératrice. Les choses se passent donc comme si le chlorure ferreux *immobilisait* pour ainsi dire, à son profit, une certaine proportion de l'eau.

§ 2. — Influence de l'acide chlorhydrique sur la réaction de l'acide oxalique et du chlorure ferrique :

$$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO + n\,HCl.$$

Cette influence est retardatrice.

Mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique additionnés d'acide chlorhydrique diversement concentré pris sous un volume constant. — Voici les expériences :

Gaz dégagé par 20^{cc} des mélanges $\frac{2}{3}$ normaux à excès de HCl.

	$C^2O^3, HO + Fe^2Cl^3 = 2^{lit}$	$C^2O^3, HO + Fe^2Cl^3 + HCl = 3^{lit}$	$C^2O^3, HO + Fe^2Cl^3 + 3HCl = 3^{lit}$	$C^2O^3, HO + Fe^2Cl^3 + 11HCl = 3^{lit}$
	20^{cc} mélange de liquides normaux.	20^{cc} mélange $\frac{2}{3}$ normal à excès de HCl normal.	20^{cc} mélange $\frac{2}{3}$ normal à excès de HCl trinormal.	20^{cc} mélange $\frac{2}{3}$ normal à excès de HCl concentré (¹). Expérience non simultanée avec les autres.
Gaz dégagé après $2^h 58^m$	80^{cc}	56^{cc}	$35^{cc},5$	»
D'où vitesse initiale...	0,155	0,164	0,096	»
Rapp. à K du mélange de liquides normaux.	1	1,06	0,62	0,04

(¹) L'acide concentré employé ici contient environ 389^{gr} de HCl par litre, soit $10^{éq},66$.

Gaz dégagé par les mélanges demi-normaux à excès d'acide chlorhydrique
Tubes soudés. Gaz dégagé ramené par le calcul à 25° et 760^{mm}.

Temps en heures.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO$ = 2 litres. 50cc mélange de liquides normaux.		$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + HCl$ = 4 litres. 25cc mélange normal + 25cc HCl 1/2 norm.		$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + 2HCl$ = 4 litres. 25cc mélange normal + 25cc HCl norm.		$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + 6HCl$ = 4 litres. 25cc mélange normal + 25cc HCl trin.		$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + 12HCl$ = 4 litres. 25cc mélange normal + 25cc HCl hexan.		$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + 22HCl$ = 4 litres. 25cc mélange normal + 25cc HCl concentré (1).	
	Expér.	Théor.	Expér.	Théor.	Expér.	Théor.	Expér.	Théor.	Expér.	Théor.	Expér.	Théor.
h m	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
0,5	47	49	30	30	25	25	8	11	0	1,5	0	0,3
1	97	94	56	58	50	49	20	22	0,5	3,0	0,5	0,6
2	176	173	106	104	91	90	41	42	4,8	5,9	1,0	1,2
3 Données	239,8	»	141,3	»	123,9	»	60,1	»	8,8	»	1,9	»
D'où vitesse initiale K		0,167		0,209		0,175		0,074		0,0098		0,0020
Rapport à K du mélange ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO$) = 2^{lit}.		1		1,25		1,04		0,44		0,06		0,01

(1) L'acide chlorhydrique concentré employé contenait 416^{gr} de HCl par litre, soit $11^{éq},4$.

Mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique équivalent additionnés de divers volumes d'acide chlorhydrique. — Voici les expériences :

Gaz dégagé par les mélanges suivants à excès d'acide chlorhydrique $\frac{1}{2}$ normal. Tubes soudés. Gaz ramené à 25° et 760mm.

Temps en heures.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO = 2$ litres. 50cc mélange normal.		$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO + 1/2\ HCl = 3$ litres. 60cc mélange 2/3 normal à excès de HCl 1/2 normal.		$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO + 2 \times 1/2\ HCl = 4$ litres. 50cc mélange 1/2 normal à excès de HCl 1/2 normal.		$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO + 6 \times 1/2\ HCl = 8$ litres. 60cc mélange 1/4 normal à excès de HCl 1/2 normal.	
	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.
h	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
1............	99	95	90	88	57	57	41	41
2............	177	176	160	159	105	104	72	72
3 Données....	244	»	218	»	142	»	97	»
D'où vitesse initiale K.	0,171		0,199		0,210		0,252	
Rapport au mélange normal...........	1		1,16		1,23		1,47	

Résultats généraux des expériences relatives à l'influence d'un excès d'acide chlorhydrique. — Ici, de même que lorsqu'un des réactifs est en excès, la comparaison peut se faire, soit par rapport au mélange normal pris seul, soit par rapport aux dilutions semblables faites avec de l'eau pure au lieu de l'être avec une dissolution acidulée.

	Rapport de K à sa valeur pour le mélange normal ($Fe^2Cl^3+C^2O^3,HO$) = 2lit.	Rapport de K si la dilution était faite avec l'eau (Chap. II, §3).	Rapport de K à sa valeur pour la dilution semblable avec l'eau.
$Fe^2Cl^3 + (C^2O^3, HO) + HCl = 4^{lit}$	1,25	1,43	0,87
» $2HCl = 4$	1,04	1,43	0,73
» $6HCl = 4$	0,44	1,43	0,31
» $12HCl = 4$	0,06	1,43	0,04
» $22HCl = 4$	0,01	1,43	0,01
$Fe^2Cl^3 + (C^2O^3, HO) + HCl = 3$	1,06	1,3	0,80
» $3HCl = 3$	0,58	1,3	0,44
» $11HCl = 3$	0,04	1,3	0,03
$Fe^2Cl^3 + C^2O^3HO + \frac{1}{2}HCl = 3$	1,16	1,3	0,88
» $+ 2 \times \frac{1}{2}HCl = 4$	1,23	1,43	0,86
» $+ 6 \times \frac{1}{2}HCl = 8$	1,47	1,9	0,78

On voit que toujours l'acide chlorhydrique retarde la réaction par rapport à ce qu'elle serait avec une dilution aqueuse semblable. Pour une même dilution, le retard croît d'une manière continue avec l'excès d'acide chlorhydrique; et *avec de très grands excès, la réaction est presque complètement arrêtée.* Ainsi une masse considérable d'acide chlorhydrique empêche la décomposition du chlorure ferrique par l'acide oxalique.

Lorsque l'excès d'acide chlorhydrique n'est pas très prononcé, l'eau exerce encore dans une certaine mesure son influence accélératrice.

§ 3. — INFLUENCE SUR LA RÉACTION DU CHLORURE FERRIQUE ET DE L'ACIDE OXALIQUE DU PRODUIT MÊME DE CETTE RÉACTION POUSSÉE JUSQU'A ÉPUISEMENT :

$$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + n[2FeCl + HCl].$$

On se rappelle que l'équation de la décomposition est

$$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 2FeCl + HCl + C^2O^4.$$

Il y avait intérêt à étudier l'influence du *liquide d'épuisement* ($2FeCl + HCl$) qui représente le produit ultime de la réaction et qui est engendré incessamment par cette réaction même : telle est, si l'on peut employer une comparaison lointaine, l'influence sur la vie d'un être organisé des produits mêmes de ses sécrétions.

Les expériences suivantes montrent que l'*influence du liquide d'épuisement est presque insensible.*

Ce résultat contraste avec l'accélération que produit la dilution faite avec l'eau. Il fait comprendre comment dans la décomposition de ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO$) la valeur de K dans la formule $\frac{dy}{dt} = K(p - y)$ ne change pas sensiblement malgré la formation de plus en plus abondante du liquide d'épuisement.

Gaz dégagé ramené à 25° et 760mm. Tubes soudés.

Temps en heures.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 2$ litres. 40cc mélange normal de chlorure ferrique et d'acide oxalique.		$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + Fe^2Cl^2 + HCl = 4$ litres. 40cc mélange 1/2 normal à excès de liquide normal d'épuisement.		$Fe^2Cl^3 + C^2O^3HO = 2$ litres. 50cc mélange normal de chlorure ferrique et d'acide oxalique.		$Fe^2Cl^3 + C^2O^3HO + 6Fe^2Cl^2 + 6HCl = 8$ litres. 40cc mélange 1/4 normal à excès de liquide normal d'épuisement.	
	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.
h m	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
0.5..........	39	38	19	19	47	47	11	10
1............	77	73	39	37	89	89	19	19
1.5..........	110	105	56	53	128	129	27	27
2............	138	135	70	68	167	166	34	35
3 données....	187	»	94,5	»	231	»	48,6	»
D'où vitesse initiale K.	0,162		0,164		0,159		0,170	
Rapport au mélange normal............	1		1,01		1		1,07	

Comparons ces dilutions, faites avec le liquide d'épuisement, avec les dilutions semblables faites avec l'eau pour lesquelles on a (Chap. II, § 3) :

1 | 1,43 | 1 | 1,9

Il en résulte comme rapports des valeurs de K à celles des mélanges aqueux de même dilution :

$$\frac{1,01}{1,43} = 0,71 \qquad \Big| \qquad \frac{1,07}{1,9} = 0,56$$

Le liquide d'épuisement avait été préparé en chauffant, jusqu'à ce que le dégagement du gaz eût cessé, le mélange $(Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO) = 2^{lit}$: il est donc représenté lui-même par la formule $(2FeCl + HCl) = 2^{lit}$.

§ 4. — Influence des différents chlorures alcalins sur la réaction du chlorure ferrique et de l'acide oxalique :

$$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + nMCl.$$

L'addition des différents chlorures alcalins au mélange d'acide oxalique et de chlorure ferrique ralentit sa décomposition. C'est le nombre d'équivalents ajoutés et non le

poids absolu qui influent, comme on le voit ci-après, par la comparaison du chlorure de lithium et du chlorure de potassium dont les poids moléculaires sont très différents.

Comparaison de l'influence des différents chlorures alcalins pris en proportions équivalentes. — Voici les expériences :

Gaz dégagé par 20cc de mélanges $\frac{1}{3}$ normaux faits avec l'eau ou avec des dissolutions trinormales de chlorures alcalins.

Temps en heures.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3HO$ + eau = 3 litres. Expérience.	Théorie.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + 3KCl$ = 3 litres. Expérience.	Théorie.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO$ 3 LiCl = 3 litres. Expérience.	Théorie.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + 3NaCl$ = 3 litres. Expérience.	Théorie.
h m	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
1.15.........	38	34	20	20	22	19	20	18
2.3..........	65	60	36	37	40	36	38	33
3.07 Données.	75	»	47	»	46	»	43	»
D'où vitesse initiale K.		0,203		0,112		0,109		0,101
Rapport de K à K du mélange $\frac{1}{3}$ normal à excès d'eau.........		1		0,55		0,54		0,50
Rapport de K à K du mélange normal pris égal à 0,162 (Chap. II, § 3).		»		0,69		0,67		0,62

Comme on est parti seulement de 20cc de liquides, les différences observées ici entre les trois chlorures alcalins sont presque de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience.

Dans une expérience semblable, on a obtenu des valeurs sensiblement égales pour $(Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + 3NaCl) = 3^{lit}$, et $(Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + 3AzH^4Cl) = 3^{lit}$.

Influence des différents excès d'un même chlorure alcalin. — Les expériences ont été faites avec les chlorures de sodium et de lithium pris en dissolutions de plus en plus concentrées. Avec le chlorure de sodium, on est limité assez promptement par la saturation (330^{gr} par litre, soit $5^{éq},6$). Avec le chlorure de lithium, qui est extrêmement soluble, on peut aller beaucoup plus loin.

A. — Gaz dégagé par 20^{cc} de mélanges $\frac{2}{3}$ normaux, la dilution étant faite avec l'eau, le chlorure de sodium trinormal et le chlorure de sodium saturé.

Temps en heures.	Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO + eau = 3 litres.	Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO + 3 NaCl = 3 litres.	Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO + 5,6 NaCl = 3 litres.
3^h 7^m	75^{cc}	43^{cc}	27^{cc}
D'où, vitesse initiale K.	0,203	0,101	0,059
Rapport de K à K du mélange $\frac{2}{3}$ normal à excès d'eau.	1	0,50	0,29
Rapport de K à K du mélange normal pris égal à 0,162 (Chap. II, § 3).	»	0,62	0,36

B. — Gaz dégagé par 20^{cc} de mélange de chlorure ferrique et d'acide oxalique pris seul ou additionné de chlorure de lithium diversement concentré.

Temps en heures.	Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 2 litres. Mélange normal de chlorure ferrique et d'acide oxalique.	Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + 2 LiCl = 4 litres. Mélange 1/2 normal fait avec LiCl normal.	Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + 6 LiCl = 4 litres. Mélange 1/2 normal fait avec LiCl trinormal.	Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + 12 LiCl = 4 litres. Mélange 1/2 normal fait avec LiCl hexanormal.	Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO + 24 LiCl = 4 litres. Mélange 1/2 normal fait avec LiCl dodécanormal.
3^h	92^{cc}	54^{cc}	38^{cc}	21^{cc}	4^{cc}
D'où, vitesse initiale K..	0,159	0,195	0,123	0,062	0,011
Rapport à K du mélange normal....	1	1,23	0,78	0,39	0,07

Afin de comparer à une dilution semblable faite avec l'eau, rappelons qu'avec le mélange $\frac{1}{2}$ normal on a en moyenne (Chap. II, § 3) une valeur de K égale à 1,43 de celle du mélange normal. Il en résulte comme rapport des valeurs de K à celles du mélange aqueux de même dilution (en divisant par 1,43).

1,00	0,86	0,55	0,27	0,05

En résumé, le *ralentissement de la réaction du*

chlorure ferrique sur l'acide oxalique en présence des chlorures alcalins dépend du nombre de molécules de ces corps étrangers et non de leurs poids absolus. Il est d'autant plus grand que ces corps sont en plus grand excès.

En ajoutant 24 LiCl au mélange ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO$), on a *vingt fois moins* de gaz dans un temps donné qu'en ajoutant le même volume d'eau.

Ce retard se conçoit assez bien si l'on réfléchit à la gêne que les molécules du mélange actif doivent éprouver par suite de la présence d'un corps étranger. Lorsqu'on ajoute 24 LiCl, on a en effet dans quatre litres :

45^{gr}	d'acide oxalique (C^2O^3, HO),
163	de chlorure ferrique Fe^2Cl^3,
1020	de chlorure de lithium LiCl.

Le chlorure ferrique forme d'ailleurs des sels doubles avec les chlorures alcalins (MM. Fritsche et Geuthe, *Journal für praktische Chemie*, tome XVIII, page 479). Ils doivent contribuer à retarder sa réaction sur l'acide oxalique.

§ 5. — Influence des corps poreux sur la réaction du chlorure ferrique et de l'acide oxalique.

On sait quelles modifications la présence des corps poreux introduit souvent dans la vitesse des réactions chimiques. Pour l'étudier ici, j'ai chauffé comparativement 50^{cc} du mélange ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO = 2$ litres) seul, avec du coton de verre et avec de la mousse de platine.

Les expériences suivantes montrent que l'accélération introduite par les corps poreux, même au début de la réaction, est à peu près de l'ordre de grandeur des erreurs d'expérience. On peut donc conclure que :

La réaction du chlorure ferrique et de l'acide oxa-

lique n'est pas sensiblement accélérée par la présence des corps poreux.

Gaz dégagés par 50^{cc} de ($C^2O^3, HO + Fe^2Cl^3 = 2^{lit}$) chauffés dans l'eau bouillante.

Temps en heures.	Seuls. Expérience.	Seuls. Théorie.	Avec 6^{gr} de coton de verre. Expérience.	Avec 6^{gr} de coton de verre. Théorie.	Avec 6^{gr} de mousse de platine. Expérience.	Avec 6^{gr} de mousse de platine. Théorie.
h 0,25	26	25	29	26	29	26
0,5	52	50	57	50	54	50
1	98	95	98	97	99	97
1,5	138	137	139	139	139	139
3 Données	175,4	»	177,6	»	177,5	»
D'où, vitesse initiale K		0,1704		0,1730		0,1728
Rapport de K à K du mélange des liquides normaux pris seuls		1		1,015		1,014

Le coton de verre et la mousse de platine avaient été purifiés par plusieurs lavages à l'acide azotique faible au $\frac{1}{10}$, puis à l'eau distillée et enfin séchés à l'étuve.

CHAPITRE V.

DÉCOMPOSITION PAR LA CHALEUR DES DISSOLUTIONS D'OXALATE FERRIQUE PRISES SEULES OU EN PRÉSENCE DE DIFFÉRENTS CORPS.

L'oxalate ferrique en dissolution se décompose par la chaleur en dégageant de l'acide carbonique, de même que les mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique. Mais il y a entre les deux réactions une différence essentielle, c'est qu'avec une dissolution d'oxalate ferrique, le système ne reste pas homogène : il se dépose de l'oxalate ferreux qui est à peu près insoluble dans l'eau [1] :

$$Fe^2O^3, 3C^2O^3 = C^2O^4 + 2(FeO, C^2O^3).$$

[1] Dans les mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique qui

J'ai trouvé, en effet, que 100^{cc} d'eau dissolvent à froid seulement 0^{gr},065 et, à 100°, 0^{gr},084 d'oxalate ferreux.

L'oxalate ferrique solide (Fe^2O^3, $3C^2O^3$, $4HO$) se décompose également en donnant de l'acide carbonique, mais seulement à partir de 150° environ.

L'oxalate ferreux hydraté qui se dépose à 100° en chauffant les dissolutions d'oxalate ferrique est, après dessiccation dans le vide, ($FeO, C^2O^3 + 2HO$). Cette composition résulte des analyses suivantes : elles sont d'accord avec celles de M. Döbereiner et Reynols (*Répertoire de Chimie pure*, année 1862, p. 230).

	Théorie.	Expérience				
		1er échantillon.		2e échantillon.		
Fer	31,1	31,5	—32,2	31,6	31,6	
Eau	20,0	22,5?	»	20,3	20,5	Analyse organique.
Carbone	13,3	13,8	»	»	»	Analyse organique.
		12,9	»	»	»	Dosage volumétrique de l'acide oxalique en défalquant FeO.

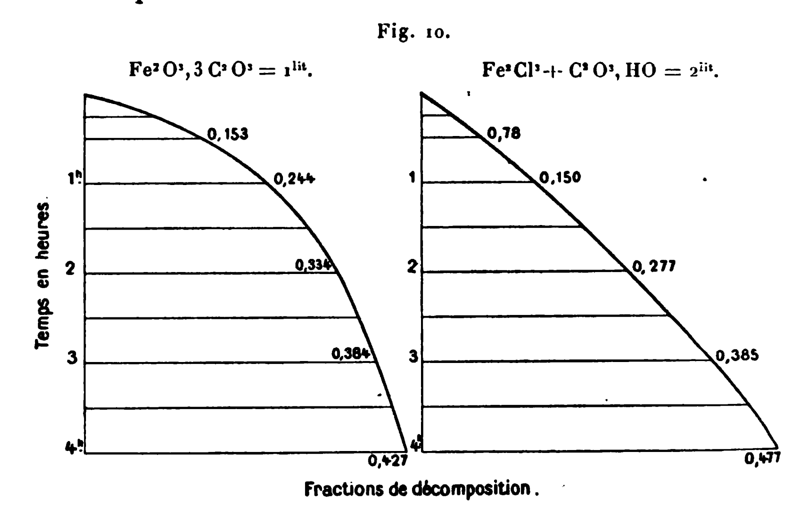
§ 1.— VITESSE DE LA RÉACTION A 100°.

Chauffons comparativement une dissolution d'oxalate ferrique et un mélange de chlorure ferrique et d'acide oxalique de même teneur en fer; au commencement, le dégagement de gaz est beaucoup plus abondant pour l'oxalate ferrique, mais bientôt il se ralentit, tandis qu'il se soutient mieux pour l'autre dissolution. C'est ce que montrent les deux tracés graphiques de la *fig.* 10 ci-après, exprimant la décomposition, le premier de l'oxalate fer-

par la chaleur donnent ($2FeCl + HCl$), l'oxalate ferreux, s'il pouvait se former, resterait en dissolution, au moins pendant les premiers temps de la réaction, à cause de sa plus forte solubilité dans l'acide chlorhydrique que dans l'eau.

rique, le second du mélange de chlorure ferrique et d'acide oxalique.

Fig. 10.



On se rendrait très bien compte de ces différences si, après avoir construit la courbe $\frac{y}{p} = f(t)$ qui relie la fraction de décomposition $\frac{y}{p}$ avec le temps t, on traçait les tangentes et l'on construisait une nouvelle courbe

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = \varphi\left(\frac{y}{p}\right).$$

Cette courbe des tangentes se réduirait à une droite pour les mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique ; mais elle resterait curviligne pour l'oxalate ferrique.

Les expériences suivantes donnent le détail de la réaction représentée par la *fig.* 10.

Expériences faites dans l'eau bouillante à 99°,8 avec 20^{cc} d'une dissolution normale d'oxalate ferrique.

$Fe^2O^3, 3C^2O^3 = 1^{lit}$.

Tube de dégagement soudé. Gaz ramené à 25° et 760^{mm}.

	Expérience.		Théorie.
Temps en heures.	Volume de gaz ramené à 25° et 760^{mm}.	Fraction de décomposition $\frac{y}{p}$	Valeur de $\frac{y}{p}$ d'après $\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = 0,45\left(1 - \frac{y}{p}\right)^{4,5}$.
h	cc		
0,25	43	0,089	0,090
0,5	74	0,153	0,153 Donnée.
1	119	0,244	0,235
1,5	144	0,296	0,292
2	162	0,334	0,334 Donnée.
2,5	177	0,364	0,366
3	186	0,384	0,395
3,5	196	0,403	0,414
4	208	0,427	0,434

Gaz total possible 486.

Voici les valeurs obtenues dans les expériences du même genre en prenant pour données les observations faites après 0^h,5 et 2^h.

	Températures d'ébullition de l'eau.	Vitesses de la réaction.
	°	
	100,1	$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = 0,42\left(1 - \frac{y}{p}\right)^{4,1}$
	100,1	$0,41\left(1 - \frac{y}{p}\right)^{4,1}$
	100,3	$0,50\left(1 - \frac{y}{p}\right)^{4,7}$
	100,0	$0,43\left(1 - \frac{y}{p}\right)^{3,9}$
	99,9	$0,51\left(1 - \frac{y}{p}\right)^{4,8}$
	99,7	$0,44\left(1 - \frac{y}{p}\right)^{4,3}$
	99,8	$0,45\left(1 - \frac{y}{p}\right)^{4,5}$
Moyennes...	100,0	$0,47\left(1 - \frac{y}{p}\right)^{4,4}$

L'ensemble de ces observations est à peu près représenté par une formule exponentielle de la forme

$$\frac{d\left(\frac{y}{p}\right)}{dt} = \alpha\left(1 - \frac{y}{p}\right)^n,$$

où α varie de 0,41 à 0,50 } en se bornant aux trois ou
et n » 3,9 à 4,8 } quatre premières heures.

De très petites variations dans les volumes de gaz observé changent notablement la valeur de n.

Nous admettrons comme moyenne pour $\frac{d\left(\frac{y}{p}\right)}{dt}$

$$0,47\left(1 - \frac{y}{p}\right)^{4,4},$$

tandis qu'avec ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = 2^{lit}$), on avait

$$0,16\left(1 - \frac{y}{p}\right).$$

La formule algébrique actuelle comprend donc comme cas particulier celle qui s'applique au mélange de chlorure ferrique et d'acide oxalique en y faisant $n = 1$.

Rappelons que des formules de ce genre ont été données pour la vitesse de diverses combinaisons chimiques ([1]).

On peut en effet considérer la réaction actuelle comme une véritable combinaison, car Fe^2O^3 réagit sur C^2O^3,HO en lui cédant son oxygène pour donner CO^2.

De cette formule différentielle, on passe à la formule

([1]) Voir à ce sujet mes *Études sur les équilibres chimiques* (Extrait de l'*Encyclopédie chimique* dirigé par M, Fremy, 3e Partie, Chap. II, nos 90, 93, 90 et Chap. III, n° 108; Paris, chez Dunod, 1881).

C'est par des formules exponentielles semblables que l'on peut interpréter les expériences de MM. Gladstone et Tribe, sur le déplacement des métaux les uns par les autres dans les dissolutions salines et les expériences de M. Schlœsing, puis de M. Engel sur la décomposition des dissolutions de bicarbonates.

intégrale d'après la décomposition en fractions rationnelles. En partant de

$$(1) \qquad \frac{d\frac{y}{p}}{\left(1-\frac{y}{p}\right)^n} = \alpha dt,$$

avec la condition $\frac{y}{p} = 0$ pour $t = 0$, on arrive à

$$(2) \qquad \alpha t = \frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{\left(1-\frac{y}{p}\right)^{n-1}} - 1\right].$$

Les deux constantes α et n peuvent se calculer au moyen de deux observations (t_1, y_1), (t_2, y_2). On a, en effet,

$$(3) \qquad \frac{t_1}{t_2} = \left[\left(\frac{1}{1-\frac{y_1}{p}}\right)^{n-1} - 1\right] : \left[\left(\frac{1}{1-\frac{y_2}{p}}\right)^{n-1} - 1\right],$$

ce qui permet de déterminer n par quelques tâtonnements : on a ensuite facilement α d'après l'équation (2).

Un calcul semblable peut se faire en supposant qu'à l'origine du temps il y ait déjà une certaine décomposition effectuée $\left(\text{pour } t = 0, \frac{y_0}{p}\right)$. On a alors

$$(4) \qquad \alpha' t = \frac{1}{n-1}\left[\frac{1}{\left(1-\frac{y}{p}\right)^{n-1}} - \frac{1}{\left(1-\frac{y_0}{p}\right)^{n-1}}\right],$$

Causes d'erreur. — La formule $\alpha\left(1-\frac{y}{p}\right)^n$ est très sensible lorsque n est un peu fort : de petits changements dans les données modifient alors beaucoup n et α. Nous avons pris pour données les valeurs de $\frac{y}{p}$ pour $t = 0^h,5$ et $t = 2^h$ comme exprimant le mieux l'accélération initiale et le ralentissement final. Indiquons rapidement les causes d'erreur.

1° Le coefficient α qui exprime la vitesse initiale varie avec la température de l'eau bouillante; de 100°,0 à 99°,5 sa valeur passe de 0,47 à 0,436 (*voir* § 2 ci-après).

2° L'instant correspondant à $\frac{y}{p} = 0$ est assez mal défini, car on ne

peut pas amener instantanément le liquide à 100°. En fait, on recueillait le gaz de 6 à 7 minutes après l'immersion des tubes dans l'eau bouillante parce que, d'après les indications du thermomètre, c'est à peu près le temps nécessaire pour atteindre la température d'équilibre. Si, dans l'expérience du tableau précédent, le dégagement de gaz avait commencé $3^m\frac{1}{2}$ avant qu'on le recueillît, il en résulterait que :

pour $t = 0$ on aurait $\frac{y}{p} = 0,018$ au lieu de 0

d'où

pour $t = 0^h,5$	»	$0,018 + 0,153$	»	$0,171$
pour $t = 2$	»	$0,018 + 0,334$	»	$0,352$

Le calcul fait d'après la formule (4), avec ces nouvelles données, conduit à

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = 0,486\left(1 - \frac{y}{p}\right)^{4,4} \quad \text{au lieu de} \quad 0,450\left(1 - \frac{y}{p}\right)^{4,5}$$

Pour $(Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO)$ cette cause d'erreur était presque insignifiante parce que la vitesse initiale était moindre.

3° On peut se demander s'il ne faut pas dans la vitesse de la réaction tenir compte de la présence de l'oxalate ferreux produit, puisqu'on a

$$Fe^2O^3, 3C^2O^3 = C^2O^4 + 2(FeO, C^2O^3).$$

Cet oxalate ferreux est très peu soluble, mais il s'écoule un certain temps jusqu'au moment où, par suite de la saturation, il commence à se déposer : ce temps doit correspondre à une période d'irrégularité dans la vitesse.

En fait, cette influence perturbatrice est très minime. En effet, si l'on chauffe à 100° des dissolutions d'oxalate ferrique, même très étendues, $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{10}$ normales dans un bain transparent, on constate qu'elles se troublent dès les premières minutes.

D'autre part, on sait que $0^{gr},84$ d'oxalate ferreux se dissolvent dans 1 litre d'eau à 100° et l'équation chimique de la réaction montre que la décomposition complète d'une dissolution normale en donnerait 180^{gr} par litre. Il en résulte que le dépôt commencera :

dans une dissolution normale	lorsque $\frac{y}{p}$ =	0,005
$\frac{1}{2}$	»	0,010
$\frac{1}{4}$	»	0,020

Or $\frac{y}{p}$ égal à 0,02 dans une dissolution $\frac{1}{4}$ normale correspond à l'origine de la réaction, d'après l'expérience à $2^m\frac{1}{2}$ seulement.

§ 2. — Influence de la température sur la décomposition de l'oxalate ferrique en dissolution.

La décomposition de l'oxalate ferrique en dissolution est accélérée par l'élévation de température.

La vitesse de la réaction est donnée à chaque température par une formule $\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = \alpha\left(1 - \frac{y}{p}\right)^n$, où l'exposant n reste à peu près le même, environ 4,4.

Mais la vitesse initiale α varie avec la température θ; on peut admettre la formule suivante analogue à celle des mélanges de chlorure de fer et d'acide oxalique :

$$\log\alpha = -23,656\,\frac{105,17-\theta}{273+\theta}.$$

Voici en effet la comparaison des résultats :

	Valeurs initiales α de la vitesse de la réaction	
Température θ.	d'après l'expérience.	d'après la formule.
100° Donnée	0,47	0,47
99,5	»	0,436
87,3	0,073	0,067
70,6 Donnée	0,00417	0,00417
50	»	0,000113

Les expériences coordonnées par cette formule sont les suivantes :

Fraction de decomposition $\frac{y}{p}$ pour 20ᶜᶜ d'oxalate ferrique normal, d'après le dégagement de gaz observé.

Tubes soudés. Gaz ramené à 25° et 760ᵐᵐ.

Température moyenne 87°,3			Température moyenne 70°,6		
Temps en heures.	Expérience.	Théorie en prenant $\frac{d\frac{y}{p}}{dt}$ égal à $0{,}073\left(1-\frac{y}{p}\right)^{4,8}$	Temps en heures.	Expérience.	Théorie en prenant $\frac{d\frac{y}{p}}{dt}$ égal à $0{,}00417\left(1-\frac{y}{p}\right)^{4,1}$
h 1	0,055	0,061	h 21	0,066	0,073
3	0,139	0,146	48 Donnée	0,142	0,142
4	0,180	0,178	74,5	0,199	0,192
5 Donnée	0,204	»	93,75	0,234	0,221
8,5 Donnée	0,272	»	120	0,258	0,256
19,83	0,399	0,390	162 Donnée	0,299	0,299

§ 3. — INFLUENCE DE DIFFÉRENTS EXCÈS D'EAU SUR LA DÉCOMPOSITION DE L'OXALATE FERRIQUE A 100°.

Dans la décomposition de l'oxalate ferrique, un excès d'eau produit une accélération réelle, mais très minime.

Ainsi chauffons comparativement des quantités égales d'oxalate ferrique avec différentes quantités d'eau : dans les premiers temps, les dégagements gazeux seront presque égaux. La divergence de ce résultat avec celui des mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique tient, comme on le verra plus loin (Chap. VII) aux différences d'action de l'eau sur l'oxalate et sur le chlorure ferrique.

Pour discuter toutes ces expériences, il suffit de coordonner les résultats de chacune d'elles par une formule :

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = \alpha\left(1 - \frac{y}{p}\right)^n$$

puis de comparer entre elles les vitesses initiales α.

C'est pour les dissolutions normale et $\frac{1}{4}$ normale que cette comparaison peut se faire le plus exactement parce que la sensibilité des mesures est plus grande que pour les dissolutions trop étendues. Il résulte des nombres cités ci-après que la décomposition initiale est un peu accélérée pour les dissolutions $\frac{1}{4}$ normales, à peu près dans le rapport de 1 : 1,15, tandis que pour ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3HO$) ce rapport était 1 : 1,9.

Expériences simultanées faites dans l'eau bouillante à 99°,8 avec des dissolutions normale et $\frac{1}{4}$ normale d'oxalate ferrique ($Fe^2O^2, 3C^2O^3$) *amené à 1 litre et à 4 litres.*

Tubes de dégagement soudés. — Volumes de gaz ramenés à 25° et 760mm.

Fractions de décomposition $\frac{y}{p}$.

	Expérience.		Théorie.	
			Oxalate ferrique normal	Oxalate ferrique $\frac{1}{4}$ normal
Temps en heures	Oxalate ferrique normal.	Oxalate ferrique $\frac{1}{4}$ normal.	$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = 0,45\left(1-\frac{y}{p}\right)^{4,5}$	$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = 0,499\left(1-\frac{y}{p}\right)^{5,6}$
0h,25	0,089	0,089	0,090	0,093
0,5 Données	0,153	0,153	0,153 Donnée	0,153 Donnée
1	0,244	0,232	0,235	0,227
1,5	0,296	0,281	0,292	0,276
2 Données	0,334	0,312	0,334 Donnée	0,312 Donnée
3	0,384	0,353	0,395	0,362
4	0,427	0,379	0,434	0,398

Voici les valeurs obtenues dans deux expériences simultanées de ce genre, en prenant pour données les observations après 0h 5m et 2h.

	Oxalate normal.	Oxalate $\frac{1}{4}$ normal.	Rapport des vitesses initiales α.
$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} =$	$0,450\left(1-\frac{y}{p}\right)^{4,5}$	$0,499\left(1=\frac{y}{p}\right)^{5,6}$	$0,499 : 0,450 = 1,11$
	$0,434\left(1-\frac{y}{p}\right)^{3,9}$	$0,515\left(1-\frac{y}{p}\right)^{5,5}$	$0,516 : 0,434 = 1,19$
		Moyenne	1,15

Ces rapports ne subiraient que des modifications peu importantes en prenant dans chaque série d'expériences l'exposant n le même pour l'oxalate normal et $\frac{1}{4}$ normal.

Pour l'oxalate ferrique $\frac{1}{2}$ normal, une expérience semblable a donné :

Oxalate normal.	Oxalate $\frac{1}{2}$ normal.	Rapport des vitesses initiales α.
$0,501\left(1-\frac{y}{p}\right)^{4,7}$	$0,511\left(1-\frac{y}{p}\right)^{5,4}$	$0,511:0,501 = 1,02$

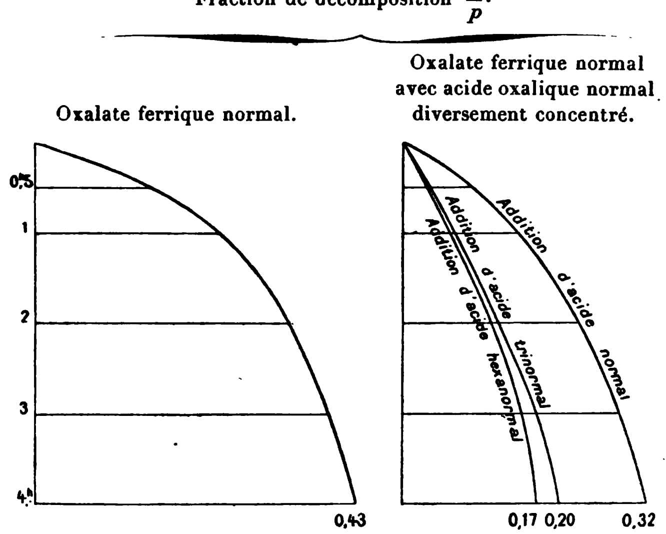
§ 4. — Influence de différents excès d'acide oxalique sur la décomposition de l'oxalate ferrique

$$Fe^2O^3, 3\,C^2O^3 + n\,C^2O^3, HO.$$

La décomposition des dissolutions d'oxalate ferrique est ralentie par un excès d'acide oxalique. Il résulte, en

Fig. 11.

Fraction de décomposition $\frac{y}{p}$.



effet, des expériences ci-après que, en prenant pour terme de comparaison l'oxalate normal ($Fe^2O^3, 3\,C^2O^3 = 1^{lit}$),

la vitesse initiale de la réaction est réduite

pour $Fe^2O^3, 3C^2O^3 + C^2O^3, HO \overset{lit}{=} 2$, dans le rapport de 0,47 à 1
» » $+ 3(C^2O^3, HO) = 2$, » 0,12 à 1
» » $+ 6(C^2O^3, HO) = 2$, » 0,10 à 1

On conçoit ce résultat en remarquant qu'un excès d'acide oxalique doit entraver la décomposition de l'oxalate ferrique par l'eau; il donne à ce sel de la stabilité : or la réaction de l'oxyde ferrique sur l'acide oxalique ne doit avoir lieu qu'après la destruction de leur combinaison par l'eau [1].

En même temps, la loi de la vitesse de la réaction se modifie et l'on se rapproche de la formule observée pour les mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique.

---

[1] Nous reviendrons sur ce sujet dans le Chapitre VIII. Pour les entraves opposées par un excès d'acide à la décomposition des sels par l'eau, *voir* les expériences de M. Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, année 1873, t. XXX, p. 157 pour le sulfate ferrique et p. 168 pour l'azotate ferrique. D'après ces déterminations thermochimiques, il y a une action propre de l'acide azotique sur l'azotate ferrique, c'est-à-dire accroissement de combinaison, et cela malgré l'influence inverse de la dilution.

Expériences faites dans l'eau bouillante sur 20^cc d'une dissolution d'oxalate ferrique normal additionnée de 20^cc d'acide oxalique diversement concentré.

Tubes de dégagement soudés. Gaz ramenés par le calcul à 25° et 760^mm.

Fractions de décomposition $\frac{y}{p}$.

Temps en heures.	$Fe^2O^3, 3C^2O^3 + C^2O^3, HO$ = 2 litres. 20 cc oxalate norm. 2 cc ac. oxal. norm.
h 0,333	0,066
0,5 Donnée	0,088
1	0,151
1,5	0,196
2 Donnée	0,231
3	0,281
4	0,321

La formule

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = \alpha\left(t - \frac{y}{p}\right)^n$$

s'applique assez exactement en prenant pour données $t = 0^h,5$ et 2^h ; on a alors

$$0,219\left(1 - \frac{y}{p}\right)^{4,6}.$$

Temps en heures.	$Fe^2O^3, 3C^2O^3 + 3(C^2O^3, HO)$ = 2 litres. 20 cc oxalate norm. 20 cc ac. oxal. trin.	$Fe^2O^3, 3C^2O^3 + 6(C^2O^3, HO)$ = 2 litres. 20 cc oxalate norm. 20 cc ac. ox. hexan.
h 0,25	0,012	0,006
0,5	0,030	0,024
1	0,063	0,057
1,5	0,094	0,088
2	0,122	0,116
3	0,167	0,151
4	0,199	0,173

Les tracés graphiques indiquent une sorte d'inertie au début. Aussi il est difficile de tout coordonner dans une formule unique. On trouve pour la vitesse de la réaction :

Données. h		
0,5... et 2...	$0,060\left(1 - \frac{y}{p}\right)^{-0,3}$	$0,046\left(1 - \frac{y}{p}\right)^{-1}$
2 .... et 4...	$0,081\left(1 - \frac{y}{p}\right)^{4,2}$	$0,098\left(1 - \frac{y}{p}\right)^{5}$
1 et 4..	$0,067\left(1 - \frac{y}{p}\right)^{3}$	$0,064\left(1 - \frac{y}{p}\right)^{4}$

Si, pour les quatre premières heures, on admet simplement $\alpha\left(1 - \frac{y}{p}\right)$ comme vitesse de la réaction, on a comme une sorte de moyenne

$$0,056\left(1 - \frac{y}{p}\right), \qquad 0,048\left(1 - \frac{y}{p}\right).$$

En comparant les vitesses initiales à celle (0,47) qui a été trouvée pour l'oxalate ferrique normal chauffé seul, on a

$$\frac{0,219}{0,47} = 0,47, \qquad \frac{0,056}{0,47} = 0,12, \qquad \frac{0,048}{0,47} = 0,19.$$

§ 5. — Influence de l'oxalate de potasse sur la décomposition de l'oxalate ferrique.

L'oxalate de potasse entrave presque complètement la décomposition des dissolutions d'oxalate ferrique, car, d'après l'expérience ci-dessous, le gaz dégagé est à peine $\frac{1}{200}$ de ce qu'il est avec l'oxalate ferrique seul.

Gaz dégagé ramené à 25° et 760mm.

Temps en heures.	$Fe^2O^3, 3C^2O^3 =$ 1lit. 20cc oxalate ferrique normal.	$Fe^2O^3, 3C^2O^3 + 3(KO, C^2O^3) =$ 2lit. 20cc oxalate ferrique normal. 20cc oxalate de potasse trinormal.
4h.......	208cc,7	1cc,2

Cet effet est dû sans doute à la formation de l'oxalate double décrit par les auteurs classiques; on le retrouve en jolis cristaux verts après le refroidissement.

§ 6. — Influence de différents excès d'acide chlorhydrique sur la décomposition de l'oxalate ferrique

$$Fe^2O^3, 3\,C^2O^3 + n\,HCl + \text{eau}.$$

La décomposition des dissolutions d'oxalate ferrique est ralentie à mesure qu'on y ajoute de l'acide chlorhydrique.

On peut remarquer qu'on retrouve ici, à partir d'une certaine dose, les mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique, car

$$Fe^2O^3, 3\,C^2O^3 + 3\,HCl = Fe^2Cl^3 + 3(C^2O^3, HO).$$

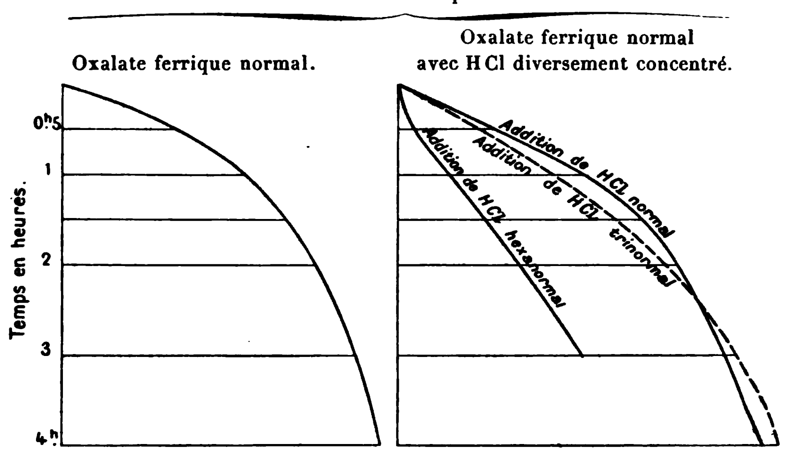
Les expériences sur ce sujet se résument comme il suit.

		Vitesse de décomposition.	Rapports entre les vitesses initiales.
$Fe^2O^3, 3C^2O^3 = 1^{lit}$		$0,47\left(1-\frac{y}{p}\right)^{4,4}$	1
$Fe^2O^3, 3C^2O^3 + HCl = 2^{lit}$	$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} =$	$0,39\left(1-\frac{y}{p}\right)^{3,1}$	0,83
$Fe^2O^3, 3C^2O^3 + 3HCl = 2^{lit}$		$0,19\left(1-\frac{y}{p}\right)$	0,40

Ainsi l'addition d'acide chlorhydrique modifie à la fois la vitesse de décomposition initiale et la loi même de la vitesse de décomposition. A l'origine, la proportion d'oxalate détruite dans un temps donné diminue à mesure qu'on ajoute de l'acide chlorhydrique. Mais, en revanche,

Fig. 12.

Fractions de décomposition.



La courbe correspondant à l'addition de HCl trinormal coupe la courbe correspondant à l'addition de HCl normal par suite des différences dans la loi de la vitesse de la réaction.

la décomposition, à mesure que ses progrès épuisent le corps actif, se ralentit beaucoup plus vite lorsque l'oxalate

ferrique est seul que lorsqu'il est en présence de l'acide chlorhydrique. En même temps, le dépôt d'oxalate ferreux diminue avec l'addition d'acide chlorhydrique.

Expériences faites dans l'eau bouillante sur une dissolution d'oxalate ferrique normal prise seule ou additionnée d'acide chlorhydrique diversement concentré.

Fractions de décomposition $\frac{y}{p}$.

Ces expériences n'ont pas été simultanées. Tubes de dégagement soudés. Le volume de gaz observé a été ramené à 25° et 760mm. Le volume total de gaz susceptible d'être dégagé à 25° et 760mm par 20cc d'oxalate ferrique normal est 486cc.

	$Fe^2O^3, 3C^2O^3 + HCl = 2$ litres. 20cc oxalate normal 20cc HCl normal.		$Fe^2O^3, 3C^2O^3 + 3HCl = 2$ litres. 25cc oxalate normal 25cc HCl trinormal.		$Fe^2O^3, 3C^2O^3 + 6HCl = 2$ litres. 20cc oxalate normal 20cc HCl hexanormal.	
Temps en heures.	Expérience.	Théorie. $\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = 0{,}392\left(1-\frac{y}{p}\right)^{2,1}$.	Expérience.	Théorie. $\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = 0{,}233\left(1-\frac{y}{p}\right)^{1,5}$.	Expérience.	Théorie. $\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = 0{,}092\left(1-\frac{y}{p}\right)$.
h 0,5....	0,152 Donnée	»	0,107 Donnée	»	0,023	0,045
1......	0,256	0,240	0,197	0,198	0,070	0,088
1,5....	0,327	0,317	0,279	0,275	0,111	0,128
2......	0,371 Donnée	»	0,342 Donnée	»	0,159	0,167
3......	0,439	0,446	0,449	0,451	0.240 Donnée.	
4......	0,483	0,499	0,527	0,536	»	

Ces résultats sont, sous tous les rapports, intermédiaires entre ceux que donne l'oxalate ferrique chauffé seul et avec l'acide chlorhydrique trinormal.

Ce mélange équivaut à $Fe^2Cl^3 + 3C^2O^3, HO$. La vitesse de la réaction s'écarte peu de

$$0{,}187\left(1-\frac{y}{p}\right).$$

Une expérience semblable a donné

$$0{,}229\left(1-\frac{y}{p}\right)^{1,4},$$

ou plus simplement

$$0{,}186\left(1-\frac{y}{p}\right).$$

Il y a, au début, une certaine inertie accusée par l'infériorité des nombres de l'expérience à ceux de la théorie.

Les résultats se confondent presque avec ceux de la droite

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = 0{,}08.$$

§ 7. — COMPARAISON DES RÉACTIONS OBSERVÉES POUR L'OXALATE FERRIQUE ET POUR LES MÉLANGES D'ACIDE OXALIQUE ET DE CHLORURE FERRIQUE.

Cette comparaison se résume par les valeurs suivantes de la vitesse de la réaction $\frac{d\frac{y}{p}}{dt}$:

$Fe^2O^3, 3C^2O^3 = 1^{lit}$.	$Fe^2Cl^3 + 3C^2O^3, HO = 2^{lit}$.	$Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO = 2^{lit}$
	$= Fe^2O^3, 3C^2O^3 + 3HCl$	$= \frac{1}{3}Fe^2O^3, 3C^2O^3 + \frac{1}{3}HCl + \frac{2}{3}Fe^2Cl^3$.
$0,47\left(1-\frac{y}{p}\right)^{4,4}$,	$0,19\left(1-\frac{y}{p}\right)$,	$0,16\left(1-\frac{y}{p}\right)$,

d'où, comme vitesses initiales $\left(t = 0, \frac{y}{p} = 0\right)$:

0,47	0,19	0,16

I. La différence des vitesses initiales se conçoit très bien l'acide chlorhydrique retarde la réaction de l'acide oxalique sur l'oxyde ferrique parce qu'il tend à prendre de l'oxyde ferrique. Aussi, lorsqu'on ajoute un grand excès d'acide chlorhydrique, la réaction se ralentit de plus en plus (§ 6). Au contraire, si l'on ajoute de l'eau, les vitesses initiales se rapprochent parce que, le chlorure ferrique étant décomposé par l'eau bien plus que ne l'est l'oxalate ferrique (*voir* plus loin, Chap. VII, § 1), l'acide chlorhydrique gêne moins la réaction. Avec le mélange très dilué ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO = 20^{lit}$), la vitesse initiale ($0,16 \times 2,6 = 0,42$ d'après le Chapitre II, § 3) devient à peu près égale à celle de l'oxalate ferrique chauffé seul (0,47).

II. La progression de la décomposition ne peut pas non plus suivre la même loi avec l'oxalate ferrique ou avec

les mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique.

En effet, au point de vue de la dilution, la situation change constamment avec les progrès de la réaction pour les systèmes

$$(Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO) \quad \text{ou} \quad (Fe^2Cl^3 + 3C^2O^3, HO).$$

Quand la moitié de la masse est décomposée, il y a moitié seulement de Fe^2Cl^3 subsistant : le volume total de liquide étant le même, ce chlorure est deux fois plus dilué. La vitesse de la réaction va donc augmenter en raison de cette dilution, à mesure que diminuera la substance active $\left(1 - \frac{y}{p}\right)$, c'est-à-dire proportionnellement à $\left(\frac{1}{1-\frac{y}{p}}\right)$ ou plutôt à une fonction telle que $\left(\frac{1}{1-\frac{y}{p}}\right)^r$. Donc, si au commencement on a comme pour l'oxalate ferrique seul

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = \alpha\left(1 - \frac{y}{p}\right)^n,$$

on aura en présence de l'acide chlorhydrique au bout du temps t (h étant une constante) :

$$\frac{d\frac{y}{y}}{dt} = \frac{\alpha\left(1-\frac{y}{p}\right)^n}{h\left(1-\frac{y}{p}\right)^r} = \frac{\alpha}{h}\left(1-\frac{y}{p}\right)^{n-r}.$$

Les expériences du Chap. II montrent que cette expression se réduit *sensiblement* à la forme très simple

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = K\left(1 - \frac{y}{p}\right).$$

On verra plus loin (Chap. VI) que la loi de la vitesse de

la réaction n'est pas aussi simple avec les mélanges de sulfate ferrique et d'acide oxalique : c'est que la loi de décomposition par l'eau n'est pas la même pour le sulfate ferrique et pour le chlorure ferrique : l'exposant *r* est moindre pour le sulfate à cause de sa moindre altération par l'eau.

CHAPITRE VI.

RÉACTION DE L'ACIDE OXALIQUE SUR LES SELS FERRIQUES AUTRES QUE LE CHLORURE.

Ces expériences ont été essentiellement comparatives avec celles qui étaient relatives au chlorure ferrique.

Toutes les déterminations ont été faites à 100°.

§ 1. — Mélanges d'acide oxalique et de sulfate ferrique

$$Fe^2O^3.3SO^3 + C^2O^3HO.$$

Le sulfate ferrique employé était préparé conformément aux indications de M. Berthelot (*Annales de Chimie et de Physique*, année 1873; t. XXX, p. 152). La teneur des dissolutions était déterminée en précipitant 10^{cc} par l'ammoniaque à l'état d'oxyde de fer.

Une dissolution saturée à 13° renferme 185^{gr},8 de fer par litre, c'est-à-dire est un peu plus que trinormale : son poids spécifique à 15°,6 est 1,579.

Les expériences détaillées dans le Tableau suivant montrent d'abord que la vitesse de la réaction ne s'accorde pas avec la formule établie pour les mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique. Elle suit une loi plus compliquée, analogue à celle des dissolutions d'oxalate ferrique chauffées seules, mais avec un exposant moindre. On a en moyenne, pour les mélanges de liquides nor-

maux, à peu près

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = 0,18\left(1-\frac{y}{p}\right)^2,$$

où p est le poids de matière décomposable et y le poids de matière décomposée au temps t.

La vitesse initiale de réaction diffère peu en grandeur absolue de celle des mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique normaux.

Le point intéressant est l'influence de la dilution. *L'eau accélère la décomposition des mélanges de sulfate ferrique et d'acide oxalique, mais beaucoup moins que pour les mélanges de chlorure ferrique.* On a, en effet, à 100° :

	Mélanges de dissolutions		
	trinormales.	normales.	$\frac{1}{4}$ normales.
Rapport entre les valeurs des vitesses initales K	0,60	1	1,24
Tandis qu'avec le chlorure ferrique, on a	0,30	1	1,9

Expériences simultanées faites dans l'eau bouillante.

Tubes de dégagement soudés. Volumes de gaz ramenés à 25° et 760mm. Pour les mélanges de sulfate ferrique et d'acide oxalique, la vitesse de la réaction a été calculée en prenant pour données les observations après une et trois heures :

Temps en heures.	40 cc mélange de chlorure ferrique et d'acide oxalique normaux.		40 cc mélange de sulfate ferrique et d'acide oxalique: normaux $Fe^2O^3, 3SO^3 + C^2O^3, HO$ = 2 litres.		1/2 normaux $Fe^2O^3, 3SO^3 + C^2O^3HO$ = 4 litres.		1/4 normaux $Fe^2O^3, 3SO^3 + C^2O^0HO$ = 8 litres.	
	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.
		$0,157\left(1-\frac{y}{p}\right)$		$0,185\left(1-\frac{y}{p}\right)^{2,2}$		$0,178\left(1-\frac{y}{p}\right)^{1,7}$		$0,214\left(1-\frac{y}{p}\right)^{1,9}$
h	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
0,5	40	37	38	41	18	20	11	12
1	73	71	75	»	38	»	22	»
2	132	131	126	128	67	67	37	37
3 Données	183	»	168	»	88,6	»	48,3	»
Gaz total possible.	486	»	486	»	243	»	121,5	»
Rapports entre les vitesses initiales des mélanges de sulfate	»		1		0,96		1,16	

D'après une autre expérience semblable ayant duré quatre heures, on a eu (observations après une heure et quatre heures, prises comme données) :

	40 cc mélange de chlorure ferrique et d'acide oxalique normaux.	40 cc mélange de sulfate ferrique et d'acide oxalique		
		normaux $Fe^2O^3,3SO^3 + C^2O^3,HO$ = 2 litres.	1/2 normaux $Fe^2O^3,3SO^3 + C^2O^3,HO$ = 4 litres.	1/4 normaux $Fe^2O^3,3SO^3 + C^2O^3,HO$ = 8 litres.
Vitesses de la réaction	$0,164\left(1-\frac{y}{p}\right)$	$0,165\left(1-\frac{y}{p}\right)^{1,6}$	$0,163\left(1-\frac{y}{p}\right)^{1,2}$	$0,217\left(1-\frac{y}{p}\right)^{1,1}$
Rapports entre les vitesses initiales des mélanges à sulfate	»	1	0,99	1,32

Les rapports entre les mélanges à sulfate et à chlorure normaux sont :

$$\left.\begin{array}{r} 0,185 : 0,157 = 1,18 \\ \text{et } 0,165 : 0,164 = 1,00 \end{array}\right\} \text{moyenne } 1,09$$

Une expérience comparative sur des mélanges normaux et trinormaux a donné :

$$\left.\begin{array}{l} Fe^2O^3,3SO^3 + C^2O^3,HO = 2 \text{ litres} \\ Fe^2O^3,3SO^3 + C^2O^3,HO = \frac{2}{3} \text{litres} \end{array}\right\} \frac{d\frac{y}{p}}{dt} = \left\{\begin{array}{l} 0,203\left(1-\frac{y}{p}\right)^{2,1} \\ 0,123\left(1-\frac{p}{y}\right)^{2} \end{array}\right.$$

d'où, rapport des vitesses initiales,

$$0,123 : 0,203 = 0,60.$$

Moyenne des trois expériences sur les mélanges normaux :

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = 0,18\left(1-\frac{y}{p}\right)^2.$$

§ 2. — Mélanges d'acide oxalique et d'azotate ferrique ($Fe^2O^3,3AzO^5 + C^2O^3,HO$).

L'azotate ferrique employé était le sel pur du commerce. La teneur des dissolutions en fer était déterminée en évaporant, puis calcinant 10^{cc}.

Nature complexe de la réaction. — Les mélanges d'azotate ferrique et d'acide oxalique dégagent, outre de l'acide carbonique, du bioxyde d'azote. Si l'on re-

cueille le gaz sur le mercure et qu'on l'analyse en absorbant successivement par la potasse et le sulfate ferreux, on constate que pour 3 volumes d'acide carbonique il y a 1 volume de bioxyde d'azote. D'autre part, le liquide chauffé très longtemps ne donne, avec le ferricyanure de potassium, qu'une teinte brune; il ne se forme donc pas de sel de fer au minimum. Enfin, il se dépose progressivement un sous-sel. En conséquence, la réaction paraît devoir être la suivante :

$$3(Fe^2O^3, 3AzO^5) + 3(C^2O^3, HO)$$
$$= 3C^2O^4 + AzO^2 + 3(Fe^2O^3, 2AzO^5) + 2AzO^5, HO + HO.$$

D'après cette équation, le volume du gaz dégagé après épuisement est les $\frac{4}{3}$ de ce qu'on aurait avec le chlorure ferrique pour une même teneur en fer.

Comparaison avec les mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique. — D'après les expériences ci-après, la réaction des mélanges d'azotate ferrique et d'acide oxalique suit, malgré sa complexité, la même loi que pour les mélanges à chlorure

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = K\left(1 - \frac{y}{p}\right).$$

La vitesse initiale de réaction K *est, pour les mélanges de liquides normaux, beaucoup plus grande avec l'azotate qu'avec le chlorure*, à peu près dans le rapport de 3 à 1.

L'excès d'eau n'exerce point sur les mélanges à azotate d'influence accélératrice comme sur les mélanges à chlorure. Si l'on acceptait comme définitives les petites différences observées, elles seraient même en sens inverse.

Expériences simultanées faites dans l'eau bouillante.

Tubes soudés. Volume de gaz ramené à 25° et 760^{mm}.

Temps en heures.	50 cc mélange de chlorure et d'acide oxalique normaux $Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO$ = 2 litres		50 cc mélanges d'azotate ferrique et d'acide oxalique $Fe^2O^3, 3AzO^5 + C^2O^3, HO = n$ litres. normaux $n = 2$ litres		1/2 normaux $n = 4$ litres		1/4 normaux $n = 8$ litres	
	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.	Expérience.	Théorie.
h	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc	cc
0,5..........	47	47	168	165	75	78	35	36
1............	89	89	304?	296	140	141	60	66
1,5..........	128	129	404	401	191	192	85	91
2............	167	166	485	483	237	233	105	111
3 Données....	231	»	603	»	293	»	141	»
Gaz total possible..	607,5		810		405		202,5	
D'où vitesse init. K.	0,159		0,455		0,429		0,397	
Rapp. entre les mélanges à azotate.	»		1		0,94		0,87	

Le rapport entre les mélanges normaux à azotate et à chlorure est ainsi

$$0,455 : 0,159 = 2,86;$$

d'après une autre expérience semblable, 2,89.

§ 3. — Mélanges d'acide oxalique et d'acétate ferrique.

L'acétate ferrique employé était préparé par double décomposition, au moyen du sulfate ferrique et de l'acétate de plomb en proportions équivalentes.

Pour avoir l'acétate normal, on a mélangé vers 40° une dissolution binormale de sulfate ferrique et une dissolution hexanormale d'acétate de plomb faite à chaud. Après précipitation, le liquide filtré a été analysé et l'on a ajouté la quantité d'eau indiquée par ce dosage.

L'acétate ferrique normal est un liquide d'un rouge extrêmement foncé. Son poids spécifique à 15° est 1,10.

Expériences simultanées faites à 100° avec des mélanges diversement dilués d'acide oxalique et d'acétate ferrique normal.

Gaz dégagé ramené à 25° et 760mm.

Durée de l'expérience.	25cc chlorure ferrique normal 25cc acide oxalique normal.	25cc acétate ferrique normal 25cc acide oxalique normal.	25cc acétate ferrique ½ normal 25cc acide oxalique ½ normal.	30cc acétate ferrique ¼ normal 30cc acide oxalique ¼ normal.
h	cc	cc	cc	cc
0,5	47	8	6	4
1	94	15	10	6
2	175	29	16	10
4	303	38	24	13

Après l'expérience, on trouve un abondant dépôt jaune : c'est de l'oxyde de fer allotropique, car après lavage complet il ne renferme ni acétate, ni oxalate. On sait, en effet, d'après Péan de Saint-Gilles, que ce dépôt se produit en chauffant seulement une demi-heure rapidement à l'ébullition une dissolution d'acétate ferrique.

Il résulte de là que *l'acide oxalique n'a pour ainsi dire pas le temps d'agir sur l'acétate ferrique avant que ce sel soit décomposé par l'eau bouillante.*

La réaction très minime qui se produit n'est donc plus du tout comparable à celle des mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique.

En résumé, *l'action de l'acide oxalique sur les sels ferriques autres que le chlorure se distingue surtout en ce que l'influence de l'eau y est beaucoup moins marquée :* ni avec le sulfate, ni avec l'azotate, nous n'avons trouvé, à beaucoup près, l'accélération que l'eau produit dans la décomposition de l'acide oxalique par le chlorure ferrique. Cette différence si accentuée tient évidemment à ce que l'eau exerce sur le chlorure ferrique une décomposition beaucoup plus énergique que sur les autres sels ferriques : nous le vérifierons dans le Chap. VII.

liquide intérieur était un thermomètre calorimétrique construit exprès (10 divisions $= 0°,3$). Lorsque l'équilibre de température était établi, on cassait le tube intérieur : l'oxalate ferrique et l'eau se trouvaient ainsi mélangés. Une expérience à blanc toute semblable a été faite avec de l'eau dans les deux tubes.

La température, qui était de 80°,32, a augmenté par le mélange de 0°,20, d'où, tous calculs faits :

$Fe^2O^3,3C^2O^3$(1 équivalent $= 1^{lit}$) + eau (1^{lit}) dégagent... $0^{cal},4$.

Cette expérience n'est qu'approximative, mais, comme elle a été très nette, elle démontre l'existence d'une petite action de l'oxalate ferrique sur l'eau vers 80°.

Dilution du chlorure ferrique. — Contrairement à l'oxalate ferrique, la dilution des dissolutions de chlorure ferrique opérée à froid *produit un grand dégagement de chaleur.*

En partant d'une dissolution quadrinormale (56^{gr} de fer pour $\frac{1}{4}$ de litre faite avec du chlorure anhydre) et en l'amenant à être normale :

Fe^2Cl^3(1 équivalent $Fe^2Cl^3 = \frac{1}{4}^{lit}$) + eau ($\frac{3}{4}^{lit}$) à 12° dégagent $6^{cal},0$.

En partant d'une dissolution trinormale (56^{gr} de fer pour $\frac{1}{3}$ de litre vers 13°) et en ajoutant de l'eau progressivement, les résultats ont été les suivants [1] :

	cal	Moyenne. cal
Fe^2Cl^3(1 équivalent $Fe^2Cl^3 = \frac{1}{3}^{lit}$) + eau ($\frac{2}{3}^{lit}$) dégagent....	5,22	5,20
» » »	5,18	
Fe^2Cl^3(1 équivalent $Fe^2Cl^3 = 1^{lit}$) + eau (1^{lit}).............	1,54	1,52
» » »	1,51	
Fe^2Cl^3(1 équivalent $Fe^2Cl^3 = 2^{lit}$) + eau (2^{lit}).............	0,98	0,98

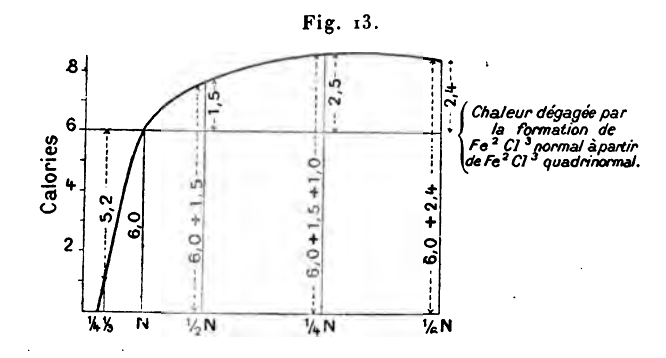
(1) On a tenu compte du poids spécifique (1,37) et de la chaleur spécifique (0,66) de la dissolution trinormale de chlorure ferrique déterminés directement par expérience; la correction est $0^{cal},1$ ou $0^{cal},2$.

En partant d'une dissolution normale (56^{gr} de fer par litre) à une température de 13°-14°.

Fe^2Cl^3 (1 équivalent $Fe^2Cl^3 = 1^{lit}$) + eau (5^{lit}).			$2^{cal},44$	$2^{cal},42$
»	»	»	$2,39$	

Ces résultats sont représentés graphiquement ci-dessous; on voit immédiatement que c'est en passant de la dissolution trinormale à la dissolution normale que s'effectue le plus grand dégagement de chaleur : au delà de la dissolution $\frac{1}{4}$ normale, il n'est presque plus appréciable.

Fig. 13.



Rappelons que ces diverses dissolutions correspondent aux rapports moléculaires suivants (Chap. Ier, § 3).

Dissolution $\frac{1}{2}$ normale.....	$Fe^2Cl^3 = 2$ litres	$Fe^2Cl^3 + 218HO$
» normale......	$Fe^2Cl^3 = 1$ litre	$Fe^2Cl^3 + 107HO$
» trinormale....	$Fe^2Cl^3 = \frac{1}{3}$ litre	$Fe^2Cl^3 + 33HO$
» quadrinormale	$Fe^2Cl^3 = \frac{1}{4}$ litre	$Fe^2Cl^3 + 23HO$
Le chlorure ferrique cristallisé ordinaire est		$Fe^2Cl^3 + 12HO$

Un dégagement de chaleur aussi considérable que celui qui est observé ne doit pas venir d'une hydratation complémentaire, car la dissolution normale, avec ses 107HO, est très éloignée de l'hydrate défini ayant 12HO.

Dissolution du chlorure ferrique dans l'eau. — Rap-

prochons de ces expériences de dilution les données relatives à la dissolution du chlorure ferrique solide anhydre. M. Sabatier (*Comptes rendus de l'Académie des Sciences*, année 1881, t. XCIII, p. 56) admet pour Fe^2Cl^3 (1 équivalent = $162^{gr},5$ renfermant 56^{gr} de fer) le nombre $31^{cal},7$. J'ai trouvé moi-même $31^{cal},0$ [1].

Comparons cette quantité de chaleur 31 de dissolution du chlorure ferrique anhydre dans un grand excès d'eau avec les chaleurs de dilution; on conclut que :

				cal
Fe^2Cl^3 anhydre amené à	1 litre	dégage	$31,0 - 2,4$	$= 28,6$
»	$\frac{1}{3}$	»	$31,0 - 5,2 - 2,4$	$= 23,4$
»	$\frac{1}{4}$	»	$31,0 - 6,0 - 2,4$	$= 22,6$

Rappelons aussi, d'après M. Sabatier, les chaleurs de dissolution des deux hydrates définis de chlorure ferrique, notamment de l'hydrate cristallisé ordinaire $Fe^2Cl^3, 12HO$.

$Fe^2Cl^3, 5HO + 1200H^2O^2$ à 18° dégagent $21^{cal},0$
$Fe^2Cl^3, 12HO + 1200H^2O^2$ à 21° » $5^{cal},6$ [2]

Chaleurs de dissolution du chlorure ferrique anhydre dans des liquides autres que l'eau. — J'ai repris ces déterminations en employant comme dissolvant non plus l'eau, mais l'acide chlorhydrique de diverses concentrations.

---

[1] On sait que pour le chlorure d'aluminium anhydre (*Ann. de Chim. et de Phys.*, année 1878, t. XV, p. 194), M. Berthelot a trouvé $76^{cal},3$; M. Thomsen, $76^{cal},8$.

[2] J'ai obtenu pour cet hydrate ordinaire un résultat analogue.

On peut être frappé de ce que la dissolution de ($Fe^2Cl^3, 12HO$) donne seulement $5^{cal},6$, tandis que la dilution d'une dissolution trinormale donne $7^{cal},7$. Mais il faut remarquer que dans l'acte de la dissolution il y a une assez forte quantité de chaleur absorbée par le changement d'état physique. Les 12HO, s'ils étaient libres, à l'état solide, absorberaient à eux seuls $0,079 \times 9 \times 12 = 8^{cal},5$.

Fe^2Cl^3 (1 équivalent = 162gr,5 renfermant 56gr de fer) amené à :

	lit			cal	
»	4,99	avec eau	a dégagé	30,97	
»	4,99	avec H Cl ½ normal	»	31,12	
»	4,89	avec H Cl normal	»	29,80	
»	4,86	avec H Cl trinormal	»	29,23	
»	4,96	avec H Cl hexanormal	»	24,92	}
»	4,93	avec H Cl »	»	25,07	}

On voit qu'avec *l'acide chlorhydrique très concentré la chaleur de dissolution diminue de $\frac{1}{5}$ environ :* l'état chimique des deux dissolutions n'est donc pas le même.

J'ai fait une détermination semblable en dissolvant du chlorure ferrique anhydre dans une dissolution normale de chlorure ferrique, car, s'il y a une décomposition du chlorure ferrique par l'eau, cet effet doit être moindre avec un liquide déjà décomposé :

Fe^2Cl^3 (1 équivalent = 162gr,5 renfermant 56gr de fer)
amené à 4lit,90 avec Fe^2Cl^3 normal a dégagé....... 27cal,05.

Dilution du sulfate ferrique. — A titre de comparaison, j'ai déterminé la chaleur dégagée par la dilution de dissolutions normale et trinormale de sulfate ferrique.

			cal
$Fe^2O^3, 3SO^3$ (1 équiv. Fe^2O^3 = $\frac{1}{3}$lit)	+ eau ($\frac{2}{3}$lit)	dégagent	2,4
$Fe^2O^3, 3SO^3$ (1 équiv. Fe^2O^3 = 1 litre)	+ eau (1 litre)	»	0,2
$Fe^2O^3, 3SO^3$ (1 équiv. Fe^2O^3 = 1 litre)	+ eau (3 litres)	»	0,3

Ces nombres sont beaucoup plus faibles que ceux qui correspondent (5,2 et 2,4 environ) aux dilutions semblables faites en partant du chlorure ferrique.

§ 2. — ÉTUDE DES DISSOLUTIONS DE CHLORURE FERRIQUE D'APRÈS LES TEINTES OBSERVÉES AU COLORIMÈTRE (1).

On peut avoir de nouvelles données sur l'état chimique de pareilles dissolutions en comparant leurs teintes avec

(1) Ces expériences ont été faites avec l'obligeant concours de M. Favier M. Riban avait déjà fait des observations semblables sur le sulfo-

le colorimètre Duboscq. Cette méthode ne donne qu'une approximation un peu grossière pour les valeurs absolues, mais ses indications ont un véritable intérêt.

Si le chlorure trinormal n'était pas modifié par l'eau, en l'amenant à un volume trois fois plus grand, il faudrait pour avoir une même teinte prendre après la dilution une épaisseur trois fois plus grande. Or, d'après les observations suivantes, on trouve toujours des différences considérables avec ce rapport théorique : le liquide s'*éclaircit* plus qu'il ne le ferait s'il ne s'altérait pas.

Épaisseurs observées pour une même teinte.	Liquides observés :	Épaisseurs théoriques s'il n'y avait pas altération.		Proportion inaltérée en résultant.
	Chlorure quadrinormal.			
1,0..	ayant un volume 1			
1,8..	amené à un volume $\frac{4}{3}$	$\frac{4}{3}$	d'où	$\frac{4}{3}$: 1,8 = 0,74
	Chlorure trinormal.			
2,0..	ayant un volume 1			
3,6..	amené à un volume 1,5	3,0	d'où	3,0 : 3,6 = 0,83
6,0..	» 2	4,0	»	4,0 : 6,0 = 0,67
9,6..	» 3	6,0	»	6,0 : 9,6 = 0,62
	Chlorure normal.			
1,0..	ayant un volume 1			
2,5..	amené à un volume 2	2	d'où	2 : 2,5 = 0,80
6,0..	» 4	8	»	6 : 8 = 0,75
16,0..	» 10	10	»	10 : 16 = 0,63

Supposons que la dissolution quadrinormale de chlorure ferrique, la plus concentrée de toutes, soit inaltérée. En la prenant ainsi comme point de départ, il résulterait de ces observations que, pour les différentes dilutions, la proportion du chlorure inaltéré, serait la suivante :

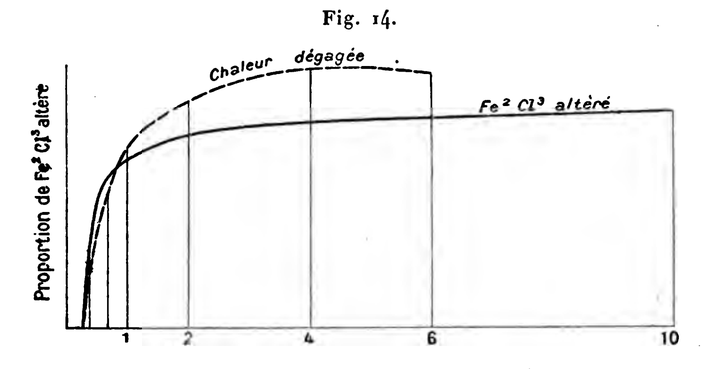
---

cyanate, l'acétate et le tartrate ferriques, et il les avait interprétées par une « dissociation progressive » de ces sels par l'eau (*Bulletin de la Société chimique,* année 1891, t. VI, p. 916).

			Proportion inaltérée.	Proportion altérée.
Chlorure ferrique	quadrinormal	....	1,00	0
»	trinormal	....	0,74	0,26
»	$\frac{3}{2}$ normal..	$0,74 \times 0,67 =$	0,50	0,50
»	normal...	$0,74 \times 0,62 =$	0,46	0,54
»	$\frac{1}{2}$ normal..	$0,46 \times 0,80 =$	0,37	0.63
»	$\frac{1}{4}$ normal..	$0,46 \times 0,75 =$	0,35	0,65
»	$\frac{1}{10}$ normal.	$0,46 \times 0,63 =$	0,29	0,71

Entre les chlorures $\frac{1}{4}$ et $\frac{1}{10}$ normal, la différence n'est que peu supérieure à l'erreur possible des expériences.

Fig. 14.



Comme dissolvant du chlorure ferrique, prenons, au lieu de l'eau, de l'acide chlorhydrique assez concentré (hexanormal) : l'altération est moindre :

Épaisseurs observées pour une même teinte.	Chlorure trinormal dans H Cl hexanormal (chlorure provenant de Fe^2Cl^3 dissous).		Épaisseurs théoriques s'il n'y avait pas altération.		Proportion inaltérée en résultant.
2,0...	ayant un volume	1			
3,0...	amené à un volume	1,5	3,0	d'où	$3,0 : 3,0 = 1$
4,1...	»	2	4,0	»	$4,0 : 4,1 = 1$
8,4...	»	3	6,0	»	$6,0 : 8,4 = 0,71$

tandis qu'avec l'eau, on a environ 0,63

Ces divers résultats concordent avec ceux des expé-

riences de Thermochimie comme l'indique le graphique ci-dessus (*fig.* 14). On peut donc conclure que *l'altération produite par la dilution du chlorure ferrique avec l'eau est très considérable à partir de la dissolution quadri-normale jusqu'à la dissolution normale, puis elle s'atténue beaucoup ensuite* [1] : *dans les dissolutions faites avec l'acide chlorhydrique, l'altération est moins prononcée.*

Ces observations deviennent encore plus frappantes quand on compare le chlorure et le sulfate ferrique. Pour ce dernier sel, il n'y a que peu de différence entre les teintes observées et celles qu'on peut calculer d'après la dilution, en admettant qu'elle se fasse sans altération. Il en est de même pour les mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique normaux comparés aux mélanges des mêmes liquides $\frac{1}{10}$ normaux. De même encore, avec l'oxalate ferrique la teinte ne s'éclaircit point par la dilution.

§ 3. — Chaleurs de formation de l'oxalate et du chlorure ferrique.

La chaleur de formation de l'oxalate ferrique n'a point encore été déterminée; celle du chlorure ferrique a été donnée par M. Berthelot pour une dissolution très étendue.

Dans les expériences suivantes, la précipitation était

---

[1] M. Wiedemann (*Annalen der Physik und Chemie*, année 1878, t. V, p. 45) arrive, en étudiant le magnétisme des dissolutions de chlorure ferrique, à des décompositions infiniment moindres, 3 pour 100 seulement d'oxyde de fer libre soluble dans une dissolution normale de chlorure ferrique (56gr par litre).

Ces expériences peuvent recevoir une tout autre interprétation. M. Wiedemann prend comme point de départ (p. 48) une dissolution de chlorure ferrique (40gr de fer par litre), où il fait dissoudre de l'oxyde de fer précipité; en comparant les propriétés magnétiques avant et après cette addition, il admet que le liquide primitif était à l'état de combinaison complète. Or cela n'est pas d'après mes expériences. Dès lors il faut modifier entièrement les conclusions basées sur l'observation des liquides diversement dilués.

faite par la potasse prise en excès; nous admettrons, d'après M. Berthelot, que dans la neutralisation de l'acide oxalique et de l'acide chlorhydrique par la potasse :

$$\tfrac{1}{2}\,C^4H^2O^8(1^{\text{éq}} = 4^{\text{lit}}) + (KO,HO) \text{ dégagent } 14^{\text{cal}},3$$
$$HCl(1^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}}) + (KO,HO) \quad » \quad 13^{\text{cal}},7$$

Formation de l'oxalate ferrique. — Il est nécessaire d'employer pour décomposer l'oxalate ferrique un assez grand excès de potasse, sans quoi l'on aurait un précipité contenant un sel double, caractérisé par une teinte différente de celle de l'oxyde ferrique. Posons, pour abréger,

$$fe = \tfrac{2}{3}\,Fe = \tfrac{2}{3}\,28 = 18,7.$$

Avec une dissolution très étendue d'oxalate ferrique :

$$C^2O^4fe\,(fe = 2^{\text{lit}}) + KO,HO\,(2^{\text{éq}},22 = 4^{\text{lit}}) \text{ dégagent } 8^{\text{cal}},5.$$

Avec une dissolution normale, renfermant 56^{gr} de fer par litre, ce qui correspond à $18^{\text{gr}},7$ de fer pour $\frac{1}{3}$ de litre :

$$C^2O^4fe(fe = \tfrac{1}{3}^{\text{lit}}) + KO,HO\,(4^{\text{éq}} = 2^{\text{lit}}) \text{ dégagent } 8^{\text{cal}},9$$
$$» \qquad » \qquad » \quad 9^{\text{cal}},1$$

En retranchant ces nombres de la chaleur de formation (14,3) de l'oxalate de potasse, on a la chaleur de formation de l'oxalate ferrique à partir de l'oxyde ferrique et de l'acide oxalique :

Dissolution très étendue....... $14,3 - 8,5 = 5^{\text{cal}},8$
» normale........... $14,3 - 8,9 = 5^{\text{cal}},4$ (1)

(1) On a vu (§ 1) que la dilution d'une dissolution normale *absorbe* de la chaleur (environ $0^{\text{cal}},3$); la différence entre les deux expériences est bien dans ce sens. On peut, en effet, supposer que, lorsqu'à une dilution concentrée d'oxalate ferrique on ajoute de la potasse, le premier effet calorifique produit est celui qui correspond à la dilution.

Formation du chlorure ferrique. — Pour des dissolutions très étendues (préparées en partant du chlorure anhydre) j'ai retrouvé à peu près les nombres admis :

$$Fe^{\frac{2}{3}}Cl\left(Fe^{\frac{2}{3}} = 2^{lit}\right) + KO,HO\,(1^{\acute{e}q},10 = 2^{lit}) \text{ dégagent } 8^{Cal},4$$
$$Fe^{\frac{2}{3}}Cl\left(Fe^{\frac{2}{3}} = 2^{lit}\right) + KO,HO\,(4^{\acute{e}q} = 2^{lit}) \quad \text{»} \quad 8^{Cal},9$$

D'où la chaleur de formation (1) (celle de KCl étant 13,7) :

$$13,7 - 8,4 = 5^{cal},3,$$
$$13,7 - 8,9 = 4^{cal},8.$$

Or M. Berthelot a donné 5,9 (avec $HCl = 2$ litres); M. Andrews, 5,2; M. Thomsen, 4,9.

Mais, en partant de dissolutions concentrées, les résultats sont très différents :

$$Fe^{\frac{2}{3}}Cl\left(Fe^{\frac{2}{3}} = \tfrac{1}{3}^{lit}\right) + KO,HO\,(4^{\acute{e}q} = 2^{lit}) \text{ dégagent } 10^{Cal},3.$$

D'où la chaleur de formation (celle de KCl étant 13,7) :

$$13,7 - 10,3 = 3^{cal},4.$$

Cette différence pouvait se prévoir d'après ce que nous avons observé pour la dilution du chlorure ferrique normal (§ 1, *fig.* 13) ; en effet, lorsque par addition d'eau on le rend six fois plus étendu, c'est-à-dire que de $Fe^{\frac{2}{3}}Cl = \frac{1}{3}^{lit}$ on passe à $Fe^{\frac{2}{3}}Cl = 2^{lit}$, il dégage $2^{cal},4$. Or

$$2,4 + 3,4 = 5,8,$$

(1) La chaleur de formation véritable devient beaucoup plus faible en admettant, d'après les expériences du § 2, que, pour ces dilutions, il y ait plus de moitié du chlorure ferrique décomposé. En effet, une grande partie du dégagement de chaleur constaté provient alors de l'action de la potasse sur l'acide chlorhydrique déjà mis en liberté. La chaleur de formation de KCl est 13,7 dont les $\frac{2}{3}$ donnent 9,1 et $\frac{1}{2}$ donne 6,9, ce qui suffit presque à expliquer le dégagement de chaleur observé.

de sorte qu'on retrouve ainsi un nombre semblable à celui que donnent les expériences faites sur des liquides très dilués (5,9 d'après M. Berthelot). C'est simplement une vérification du second principe de la Thermochimie sur la relation entre l'état initial et l'état final.

§ 4. — Partage de l'oxyde ferrique entre l'acide oxalique et l'acide chlorhydrique dans les dissolutions.

Cette étude a été faite pour deux dilutions très différentes et avec les deux systèmes inverses : oxalate ferrique et acide chlorhydrique; chlorure ferrique et acide oxalique.

Oxalate ferrique et acide chlorhydrique. — On a fait agir sur ($Fe^2O^3, 3C^2O^3$) successivement 1, 2, 3 équivalents d'acide chlorhydrique normal, de manière à lui permettre de saturer tout l'oxyde ferrique. Posons toujours $fe = \frac{2}{3} Fe = \frac{2}{3} 28 = 18,7$;

		cal
$C^2O^4 fe$ ($fe = \frac{1}{3}^{lit}$) + $\frac{1}{3}$ HCl ($\frac{1}{3}^{éq} = \frac{1}{3}^{lit}$)	dégagent	$-0,05$
liquide précédent + $\frac{1}{3}$ HCl ($\frac{1}{3}^{éq} = \frac{1}{3}^{lit}$)	»	$-0,04$
liquide précédent + $\frac{1}{3}$ HCl ($\frac{1}{3}^{éq} = \frac{1}{3}^{lit}$)	»	$-0,02$
d'où total pour HCl capable de saturer tout le fer..		$-0,11$

Une autre expérience a été faite en partant de l'acide chlorhydrique trinormal :

$C^2O^4 fe$ ($fe = \frac{1}{3}^{lit}$) + HCl (1 éq = $\frac{1}{3}^{lit}$) dégagent. $-0^{cal},04$.

On peut pour toutes ces réactions supposer que le premier effet calorifique produit par l'addition d'acide chlorhydrique est la dilution de l'oxalate ferrique. Or cette dilution (§ 1) produit une certaine absorption de chaleur ($0^{cal},28$ environ) : si l'on en tient compte, les refroidissements observés ici ne sont qu'apparents et il y a en réalité un petit dégagement de chaleur.

Les dissolutions étendues manifestent nettement un très léger échauffement :

	cal
$C^2O^4 fe$ ($fe = 2^{lit}$) + $\frac{1}{3}$ HCl ($\frac{1}{3}$ éq = 2^{lit}) dégagent.	0,06
» + $\frac{2}{3}$ HCl ($\frac{2}{3}$ éq = 4^{lit}) »	0,09
d'où total pour HCl capable de saturer tout le fer..	0,15

Enfin pour ces mêmes dissolutions étendues, prenons l'acide chlorhydrique en grand excès, en quantité double de ce qui suffirait pour saturer tout le fer :

$C^2O^4 fe$ ($fe = 2^{lit}$) + $\frac{6}{3}$ HCl ($\frac{1}{3}$ éq = 2^{lit}) dégagent.. $0^{cal},28$

En résumé, *l'acide chlorhydrique ne déplace qu'extrêmement peu l'acide oxalique de l'oxalate ferrique.*

Chlorure ferrique et acide oxalique. — On a ajouté successivement à du chlorure ferrique (préparé en partant de chlorure anhydre) des quantités d'acide oxalique capables de saturer $\frac{1}{3}$, $\frac{2}{3}$, $\frac{3}{3}$, $\frac{4}{3}$ du fer qu'il contenait.

Prenons d'abord les liquides normaux $C^2O^3, HO = 1^{lit}$ et $Fe^2Cl^3 = 1^{lit}$, ou $Fe^{\frac{2}{3}}Cl = feCl = \frac{1}{3}^{lit}$.

	cal	Nombres cumulés. cal
fe Cl ($fe = \frac{1}{3}^{lit}$) + $\frac{1}{3}$ C^2O^3, HO ($\frac{1}{3}$ éq = $\frac{1}{3}^{lit}$) dég..	0,74	0,74[1]
Liquide précéd. + $\frac{1}{3}$ C^2O^3, HO ($\frac{1}{3}$ éq = $\frac{1}{3}^{lit}$) dég..	0,38	1,12
Liquide précéd. + $\frac{1}{3}$ C^2O^3, HO ($\frac{1}{3}$ éq = $\frac{1}{3}^{lit}$) dég..	0,31	1,43
fe Cl ($fe = \frac{1}{3}^{lit}$) + $\frac{6}{3}$ C^2O^3, HO (2 éq = 2^{lit}) dégagent..		1,95

soit chaleur dégagée par la seconde moitié de cet acide oxalique (formation de bioxalate ferrique) en rapprochant ce résultat du précédent [2].

$1,95 - 1,43 = 0^{cal},52$............... dont $\frac{1}{3}$ est $0^{cal},17$

---

(1) D'après deux expériences différentes entièrement concordantes.

(2) On peut remarquer que la quantité de chaleur $0^{cal},52$ dégagée ici par la seconde moitié de l'acide oxalique est à peu près la même que celle qui correspond à la formation directe du bioxalate ferrique : en effet, cette dernière (§ 4 ci-après) est 0,41. D'ailleurs, la teinte verte du mélange (fe Cl + $2C^2O^3HO$) indique la présence de ce sel acide.

On voit que la chaleur dégagée par chaque équivalent d'acide oxalique ajouté va en diminuant, c'est-à-dire qu'*au début sa combinaison se fait plus complètement.*

Avec des liquides six fois plus étendus :

$$fe\,\mathrm{Cl}\,(fe = 2^{\mathrm{lit}}) + \tfrac{1}{3}\,\mathrm{C^2O^3,HO}\,(1\ \text{éq} = 6^{\mathrm{lit}})\ \text{dégagent..}\ \left\{\begin{matrix} 0^{\mathrm{cal}},52 \\ 0,47 \end{matrix}\right.$$

$$fe\,\mathrm{Cl}\,(fe = 2^{\mathrm{lit}}) + \mathrm{C^2O^3,HO}\,(1\ \text{éq} = 6^{\mathrm{lit}})\ \text{dégagent..}\ \left\{\begin{matrix} 0,94 \\ 0,92 \end{matrix}\right.$$

On peut conclure de ces nombres, dès le premier aspect, que *l'acide oxalique déplace en très grande partie l'acide chlorhydrique dans le chlorure ferrique.*

C'est ce résultat général qui est surtout important à retenir pour le but spécial de ce travail.

Si l'on veut préciser davantage et calculer le coefficient de partage ([1]), on trouve plusieurs causes d'incertitude; la principale vient de la chaleur que doit dégager le chlorure ferrique normal, par le simple fait de la dilution lorsqu'on le mêle à l'acide oxalique. Tout repose sur la différence des chaleurs de formation de l'oxalate ferrique et du chlorure ferrique et cette différence est trop faible pour être exactement déterminée.

Pour nous affranchir de ces difficultés, partons des deux systèmes inverses très étendus expérimentés ci-dessus :

$$\mathrm{C^2O^4}fe\,(1\ \text{éq}\,fe = 2^{\mathrm{lit}}) + \mathrm{HCl}\,(1\ \text{éq} = 6^{\mathrm{lit}})\ \text{dégagent.}\ 0^{\mathrm{cal}},15$$
$$fe\,\mathrm{Cl}\,(1\ \text{éq}\,fe = 2^{\mathrm{lit}}) + \mathrm{C^2O^3HO}\,(1\ \text{éq} = 6^{\mathrm{lit}})\ \text{dégagent.}\ 0^{\mathrm{cal}},94$$

Soit d la différence des chaleurs de formation de l'oxalate et du chlorure ferrique dans les conditions de l'expérience. Soit n la proportion d'oxalate ferrique existant dans ($fe\mathrm{Cl} + \mathrm{C^2O^3,HO}$). On aura

$$0,94 = d \times n, \qquad \text{et} \qquad 0,15 = d \times (1 - n),$$

d'où

$$n = 0,90.$$

§ 5. — Formation du bioxalate ferrique.

L'acide oxalique, étant bibasique, doit donner avec l'oxyde ferrique, outre l'oxalate neutre, un oxalate acide.

([1]) *Voir* sur ces questions la *Mécanique chimique* de M. Berthelot, t. II, Chap. IV, en particulier pour les acides bibasiques.

Je n'ai pas pu isoler ce sel, mais son existence résulte de la teinte *verte* que prennent les dissolutions jaunes d'oxalate ferrique neutre lorsqu'on leur ajoute de l'acide oxalique. L'expérience suivante indique sa chaleur de formation :

$C^2O^4 fe$ (1 éq $= \frac{1}{3}^{\text{lit}}$) + C^2O^3, HO (1 éq $= 1^{\text{lit}}$) dégagent..... $0^{\text{cal}},41$

On se rappelle qu'avec $fe = \frac{2}{3} Fe = 18,7$:

fe O précipité + C^2O^3, HO (1 éq $= 1^{\text{lit}}$) dégagent......... $5^{\text{cal}},4$

La formation du bioxalate ferrique correspond donc à un dégagement de chaleur réel, mais très faible, ce qui explique qu'il doit être un corps peu stable. Ce sel acide ne paraît pas du reste être notablement décomposable par l'eau, car sa teinte verte persiste malgré la dilution.

CHAPITRE VIII.

RÉSUMÉ GÉNÉRAL ET INTERPRÉTATION D'ENSEMBLE DES PHÉNOMÈNES OBSERVÉS.

En terminant, nous chercherons à coordonner entre elles les diverses séries d'expériences décrites dans ce Mémoire : rappelons que leur but est de les comparer ultérieurement aux expériences semblables faites à la lumière.

§ 1. — Résumé général.

Dans le Chapitre I, se trouvent décrits les procédés d'expériences et les méthodes de dosages.

Dans le Chapitre II, nous nous sommes attaché à la réaction de l'acide oxalique et du chlorure ferrique pris dans les proportions équivalentes qui permettent à la chaleur d'épuiser entièrement son action :

$$Fe^2Cl^3 + \tfrac{1}{2} C^4H^2O^8 = 2 Fe Cl + HCl + C^2O^4.$$

Les expériences faites à une température et pour une dilution données ont été rattachées par une formule simple qui interprète d'une manière rationnelle la marche progressive de la réaction

$$\frac{dy}{dt} = K(p - y),$$

où t est le temps, y la quantité décomposée, p la quantité décomposable. La vitesse de la réaction se trouve être ainsi en proportion directe avec la *masse active* soumise à l'action de la chaleur.

Cette formule permet, *étant donné un seul des résultats d'une série d'observations, de calculer tous les autres.*

A 100° et pour le mélange des deux liquides normaux ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3HO = 2^{lit}$) on a $K = 0,16$. Aux autres températures θ

$$\log K = -20,615 \frac{114,19 - \theta}{273 + \theta}.$$

On voit que la vitesse de la réaction décroît très rapidement avec la température : à 40° au bout d'un mois, la décomposition est à peine appréciable, tandis qu'au soleil elle serait très rapide. A la température ordinaire, après six ans, j'ai trouvé à peine 0,019 de la masse décomposée : en cent ans il n'y en aurait que 0,27. C'est comme pour l'éthérification un exemple d'un *système chimique se dirigeant très lentement à froid vers son état stable qui ici correspond à la décomposition complète.*

L'eau accélère la décomposition. Si Δ est la dilution par rapport au mélange ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3HO = 2^{lit}$) des liquides normaux, de sorte que pour les mélanges des liquides $\frac{1}{10}$ normaux, $\Delta = 10$, le rapport γ entre les vitesses initiales des réactions à 100° est donné par

$$\frac{d\gamma}{d\Delta} = \frac{0,6232}{\Delta + 0,01} \quad \text{ou} \quad \gamma = 0,9938 + 1,435 \log(\Delta + 0,01).$$

On voit ainsi que la dilution accélère la décomposition, d'abord rapidement, puis de plus en plus lentement.

Nous avons examiné de très près si la relation trouvée entre la dilution et l'action chimique à 100° reste la même aux autres températures. La différence, quoique petite, est cependant réelle, de sorte que l'influence de la dilution est un peu moins accentuée vers 50° qu'à 100°. Ce point est important pour la comparaison avec les réactions effectuées à la lumière solaire où la température du liquide ne dépasse guère 50°.

Dans le Chapitre III, nous avons étudié l'influence d'un excès de l'un des réactifs.

Un petit excès d'acide oxalique ($Fe^2Cl^3 + 2\,C^2O^3,HO$) accélère la réaction : un grand excès la ralentit.

Avec le chlorure ferrique, le ralentissement est d'autant plus prononcé que ce corps est en plus grand excès.

Dans le Chapitre IV, nous avons examiné l'influence de différents corps étrangers.

Avec le chlorure ferreux, la réaction se ralentit comme avec le chlorure ferrique.

Avec l'acide chlorhydrique, il en est de même, à tel point que *l'acide chlorhydrique concentré empêche presque complètement la réaction*.

Nous avons examiné à part l'influence du mélange de chlorure ferreux et d'acide chlorhydrique ($2\,FeCl + HCl$), identique au produit de la réaction poussée jusqu'à épuisement. Cette influence est presque insensible.

La présence des chlorures alcalins entrave la réaction, d'autant plus qu'ils se trouvent en plus grand excès : le ralentissement dépend du nombre de molécules du sel ajouté et doit provenir de la formation de chlorures doubles.

La présence des corps poreux n'accélère pas sensiblement la décomposition.

L'influence retardatrice de différents corps étrangers n'est pas un fait isolé en Chimie : on se rappelle entre autres les résultats analogues obtenus par MM. Bunsen et Roscoë dans leurs recherches sur la combinaison du chlore et de l'hydrogène à la lumière.

Dans le Chapitre V, nous avons étudié la décomposition de l'oxalate ferrique chauffé seul à l'état de dissolution; c'est évidemment cette réaction qui est la source de toutes celles qui se passent en mêlant l'acide oxalique à différents sels ferriques, par suite de la formation d'oxalate ferrique. Mais, avec l'oxalate ferrique pris seul, le système ne reste pas homogène, car il se forme de l'oxalate ferreux qui est insoluble dans l'eau :

$$Fe^2O^3, 3C^2O^3 = C^2O^4 + 2(FeO, C^2O^3).$$

La marche de la réaction est plus compliquée que pour les mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique :

$$\text{A } 100^\circ \qquad \frac{d\frac{y}{p}}{dt} = \alpha\left(1-\frac{y}{p}\right)^n = 0{,}47\left(1-\frac{y}{p}\right)^{4,4}.$$

La vitesse initiale 0,47 est beaucoup plus grande que celle (0,16) du mélange ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO = 2^{lit}$); on conçoit cette différence par la seule raison qu'il n'y a plus ici un acide antagoniste, l'acide chlorhydrique.

L'addition d'eau n'accélère que très peu la réaction.

L'addition d'acide oxalique entrave extrêmement la décomposition de l'oxalate ferrique, à tel point que sa vitesse initiale est réduite dans le rapport de 1 à 0,14 et 0,10 lorsqu'on passe de ($Fe^2O^3, 3C^2O^3$) aux deux systèmes ($Fe^2O^3 + 6C^2O^3, HO$) et ($Fe^2O^3 + 9C^2O^3, HO$).

Si l'on ajoute de l'acide chlorhydrique à l'oxalate ferrique, on se rapproche progressivement pour la vitesse de décomposition de celle de ($Fe^2Cl^3 + 3C^2O^3, HO$) équi-

valent à ($Fe^2O^3, 3C^2O^3 + 3HCl$). *Avec un grand excès d'acide chlorhydrique, la réaction est presque arrêtée.*

Dans le Chapitre VI, nous avons comparé la réactionde l'acide oxalique sur le chlorure ferrique à sa réaction sur d'autres sels ferriques. Avec l'acétate et avec l'azotate, la réaction est compliquée par des circonstances accessoires. Ce n'est donc guère qu'avec le sulfate que les conditions sont à peu près comparables à celles du chlorure. La vitesse de la réaction avec le sulfate suit une loi moins simple que pour le chlorure : on a

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = 0,18\left(1 - \frac{y}{p}\right)^2.$$

C'est avec le chlorure seul que l'eau accélère la décomposition d'une manière considérable; avec les autres sels ferriques son influence est beaucoup moindre.

Dans le Chapitre VII, nous avons cherché à élucider par des expériences de Thermochimie les principales questions soulevées dans l'étude des vitesses de la réaction.

L'oxalate ferrique ($F^2O^3, 3C^2O^3 = 1^{lit}$) en dissolution normale n'est pas décomposé par l'eau à froid; il paraît se produire une décomposition sensible vers 80°.

Le chlorure ferrique *en dissolution* éprouve de la part de l'eau une décomposition *considérable* qui se produit surtout lorsqu'on passe d'un liquide trinormal à un liquide normal; le dégagement de chaleur va en s'atténuant jusque vers la dissolution $\frac{1}{4}$ normale.

Cette décomposition curieuse, accusée par les phénomènes thermiques, est particulière au chlorure parmi les sels ferriques, au moins au point de vue de son intensité. On ne la retrouve pas au même degré pour le sulfate ferrique. Elle est d'accord avec ce qu'indique le colorimètre :

la comparaison des teintes montre que dans une dissolution normale de chlorure ferrique à froid, il y a plus de la moitié du sel qui a changé d'état chimique. L'explication la plus simple est d'admettre que la proportion correspondante d'acide chlorhydrique est mise en liberté, l'oxyde ferrique pouvant être considéré comme étant à l'état allotropique où il se trouve momentanément soluble. Cette action singulière du chlorure ferrique sur l'eau doit être prise en sérieuse considération pour l'interprétation d'ensemble des faits observés.

L'acide chlorhydrique et le chlorure ferrique lui-même en excès entravent dans une certaine mesure cette altération.

J'ai déterminé la chaleur de formation de l'oxalate ferrique avec des dissolutions très diluées

$\frac{1}{2}C^4H^2O^8 + \frac{1}{3}Fe^2O^3$ précipité dégagent..... $5^{cal},8$

L'étude thermochimique de la réaction de l'acide oxalique sur le chlorure ferrique montre que la plus grande partie de l'acide chlorhydrique est déplacée par l'acide oxalique.

La quantité de chaleur correspondant à la formation du bioxalate ferrique en partant de l'oxalate neutre est très faible, mais notable; l'existence de ce sel est d'ailleurs démontrée par la teinte verte de sa dissolution.

§ 2. — Interprétation générale des principaux faits observés.

Cherchons maintenant à interpréter l'ensemble des faits observés en rapprochant entre elles les expériences sur la vitesse des réactions et les déterminations de Thermochimie.

Dissolutions d'oxalate ferrique. — Prenons d'abord la décomposision par la chaleur d'une dissolution d'oxalate ferrique; c'est le cas le plus simple, quoique le système ne

reste pas homogène par suite du dépôt d'oxalate ferreux insoluble : tout est défini par les deux équations

$$Fe^2O^3,3C^2O^3 = 2(FeO,C^2O^3) + CO^2,$$

$$\frac{d\frac{y}{p}}{dt} = \alpha\left(1-\frac{y}{p}\right)^n = 0,47\left(1-\frac{y}{p}\right)^{4,4} \text{ à } 100°.$$

La manière la plus naturelle de concevoir cette réaction est d'admettre qu'elle se passe en deux phases. Le sel ferrique est, comme tous les autres, décomposé partiellement par l'eau chaude, puis il y a réaction lente entre les petites quantités d'acide oxalique et d'oxyde ferrique (momentanément soluble) ainsi mis en liberté.

Quand on ajoute un excès d'acide oxalique, la réaction se ralentit : on le comprend, car on sait qu'un excès d'acide s'oppose à la décomposition d'un sel ferrique par l'eau et tend à maintenir la combinaison (M. Berthelot, *Annales de Chimie et de Physique*, t. XXX; 1873).

Mélanges de chlorure ferrique et d'acide oxalique. Vitesses initiales. — Prenons maintenant les expériences plus complexes que nous avons surtout en vue pour y comparer ultérieurement les expériences faites à la lumière parce que le système reste homogène :

$$Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO = Fe^2Cl^2 + HCl + C^2O^4.$$

Cette transformation revient au fond à la précédente [1] si l'on distingue les trois phases suivantes :

1° L'acide oxalique agit sur le chlorure ferrique, de manière à prendre la plus grande partie de l'oxyde ferrique et à former de l'oxalate ferrique;

[1] Avec l'oxalate ferrique seul, il se déposait de l'oxalate ferreux ; ici, se trouvant en présence de l'acide chlorhydrique, il donne du chlorure ferreux et l'acide oxalique continue la réaction s'il reste encore de la matière à décomposer.

2° L'eau décompose partiellement l'oxalate ferrique et surtout le chlorure ferrique;

3° La petite quantité d'oxyde ferrique soluble ainsi mis en liberté agit lentement sur l'acide oxalique libre.

Les expériences de Thermochimie nous ont appris que l'acide oxalique, mêlé au chlorure ferrique, le déplace en très grande partie. Elles nous ont montré aussi que, tandis que la décomposition de l'oxalate ferrique par l'eau est très faible, celle du chlorure ferrique est considérable. Les expériences de Thermochimie et de colorimétrie coordonnées ensemble ont fait voir qu'elle se produit surtout très rapidement en passant d'une dissolution trinormale à une dissolution normale : elle est très avancée pour une dissolution $\frac{1}{10}$ normale de chlorure ferrique à froid, à plus forte raison à 100°.

I. Distinguons d'abord le cas où l'acide oxalique ajouté au chlorure ferrique est en proportion telle que la réaction puisse être complète, $(Fe^2Cl^3 + C^2O^3,HO)$ se transformant en $(Fe^2Cl^2 + HCl + C^2O^4)$.

Alors la presque totalité de l'acide oxalique se sature d'oxyde ferrique, mais, d'après les proportions employées, il lui suffit pour cela de prendre $\frac{1}{3}$ de ce qui se trouve dans le chlorure ferrique. Au début, on a donc à peu près

$$\tfrac{1}{3}(Fe^2O^3, 3C^2O^3) + \tfrac{2}{3}Fe^2Cl^3 + HCl.$$

L'oxalate ferrique ainsi formé subit de la part de l'eau une légère décomposition. L'acide oxalique devenu libre trouve à sa disposition pour le décomposer de l'oxyde ferrique libre et soluble provenant en très petite quantité de l'oxalate ferrique, en plus grande quantité du chlorure ferrique; il a pour antagoniste l'acide chlorhydrique libre.

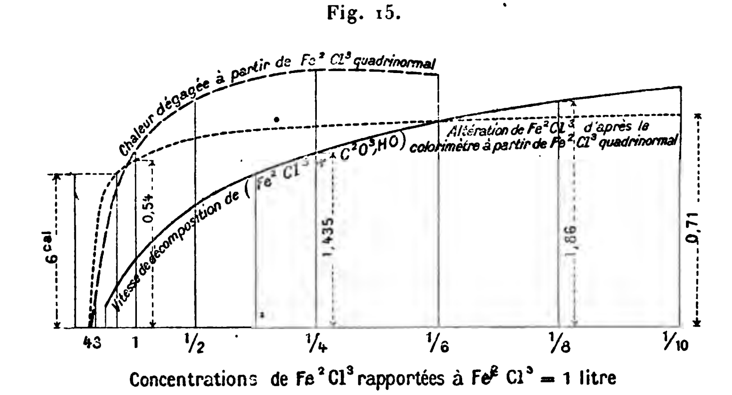
Dans cette situation, les effets produits vont dépendre surtout de la masse d'eau en présence. Avec un grand excès d'eau, le chlorure ferrique étant en très grande partie décomposé, l'acide chlorhydrique n'a presque plus de

tendance à se combiner à l'oxyde ferrique : on se retrouve alors presque dans les mêmes conditions que si l'oxalate ferrique existait seul dans le liquide ; l'expérience montre en effet, — et cette coïncidence est remarquable —, que pour des dissolutions $\frac{1}{10}$ normales, la vitesse initiale de la réaction est presque la même qu'avec l'oxalate ferrique seul ($0,16 \times 2,6 = 0,42$ au lieu de $0,47$ pour l'oxalate ferrique).

S'il y a peu d'eau, on conçoit que la vitesse de la réaction sera moindre, puisque la présence de l'acide chlorhydrique gêne l'action de l'acide oxalique. C'est tellement vrai que, si l'on ajoute un grand excès d'acide chlorhydrique, on finit par supprimer presque complètement le dégagement de gaz : en effet, dès que la décomposition de l'oxalate ferrique par l'eau aura mis un peu d'oxyde ferrique en liberté, il sera repris par l'énorme excès d'acide chlorhydrique disponible.

Ces considérations font comprendre aussi l'influence retardatrice exercée par un excès de chlorure ferrique

Fig. 15.



Pour le mélange ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3HO$) = 2Δ litres, on a pris à l'échelle comme concentration de Fe^2Cl^3 la valeur ($1:2\Delta$), de sorte que Fe^2Cl^3 est ici considéré comme $\frac{1}{2}$ normal pour le mélange des liquides normaux dans lesquels sa dilution a lieu non par l'eau, mais par l'acide oxalique.

(Chap. III, § 2), car plus une dissolution contient de chlorure ferrique, moins ce sel est décomposé par l'eau [1].

La corrélation entre l'accélération par l'eau de la réaction de ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO$) et l'altération par l'eau du chlorure ferrique isolé est rendue manifeste par les tracés graphiques ci-contre (*fig.* 15).

II. Examinons maintenant le cas où l'acide oxalique ajouté au chlorure ferrique est en proportion telle qu'il puisse saturer tout l'oxyde ferrique. Alors l'acide oxalique prend la plus grande partie de cet oxyde et l'on a à peu près le mélange suivant :

	au lieu de
$(Fe^2Cl^3 + 3C^2O^3, HO) = \left\{ \begin{array}{l} Fe^2O^3, 3C^2O^3 \\ \quad » \\ +3HCl \end{array} \right.$	$(Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO) = \left\{ \begin{array}{l} \frac{1}{3}(Fe^2O^3, 3C^2O^3) \\ +\frac{2}{3}Fe^2Cl^3 \\ +HCl \end{array} \right.$

L'expérience montre que la vitesse de la réaction est presque la même pour les deux mélanges en dissolution concentrée, mais différente en dissolution étendue.

Pour concevoir cette différence, remarquons qu'avec le système ($Fe^2Cl^3 + 3C^2O^3, HO$) il se forme seulement de l'acide chlorhydrique sans qu'il subsiste du chlorure ferrique; mais c'est surtout sur le chlorure ferrique que l'eau porte son action : on aura donc des résultats à peu près semblables quelle que soit la quantité d'eau, c'est-à-dire dans les dissolutions étendues ou concentrées. On sait déjà qu'il n'en est pas de même pour le système ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3, HO$) qui, à cause du chlorure ferrique subsistant, donne une décomposition très forte quand il y a beaucoup d'eau.

---

[1] Le chlorure ferrique doit agir aussi en quelque sorte mécaniquement pour empêcher la rencontre des particules d'oxyde ferrique et d'acide oxalique, comme paraît le faire le chlorure terreux.

C'est donc seulement pour les dissolutions concentrées que les deux systèmes donneront des résultats semblables.

III. Prenons enfin un mélange avec un *grand excès d'acide oxalique* (Chap. III, § 1). On a à peu près

$$Fe^2Cl^3 + nC^2O^3,HO$$
$$= Fe^2O^3,3C^2O^3 + 3HCl + (n-3)C^2O^3,HO.$$

Cet excès d'acide oxalique agira à peu près comme il le ferait pour l'oxalate ferrique seul; il entravera la décomposition de cet oxalate ferrique par l'eau et, par suite, la réaction finale produisant de l'acide carbonique.

Pour de petits excès, c'est-à-dire en ajoutant à Fe^2Cl^3 successivement 1, 2, puis 3 (C^2O^3, HO), l'acide oxalique ne peut pas saturer tout le fer tant qu'on n'est pas arrivé à ($Fe^2Cl^3 + 3C^2O^3$, HO): le chlorure ferrique est ainsi en excès par rapport à l'oxalate ferrique possible.

L'expérience montre qu'alors la vitesse de la réaction est sensiblement plus grande pour ($Fe^2Cl^3 + 2C^2O^3$, HO) que pour le mélange ordinaire ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3$, HO). Cette singularité nous paraît corrélative de ce fait que, d'après les expériences de Thermochimie (Chap. VII, § 4) sur l'équilibre entre les deux acides, a combinaison de (C^2O^3, HO) est moins complète en ajoutant à Fe^2Cl^3 le deuxième équivalent qu'avec le premier.

Différence entre les lois de la vitesse de décomposition pour l'oxalate ferrique et pour les mélanges d'acide oxalique et de chlorure ferrique. — Nous avons fait concevoir (Chap. V, § 7) la différence entre les deux lois observées

$$\alpha\left(1-\frac{y}{p}\right)^{4,4} \quad \text{et} \quad K\left(1-\frac{y}{p}\right).$$

Elle tient en principe à ce que pour ($Fe^2Cl^3 + C^2O^3$,HO), à mesure que la réaction progresse, le chlorure ferrique se trouve dilué dans une plus grande quantité d'eau, ce qui produit sur lui une altération plus grande; dès lors la

réaction finale, c'est-à-dire la production d'acide carbonique, doit se trouver de plus en plus facilitée.

Mélanges de sulfate ferrique et d'acide oxalique. — Avec le sulfate ferrique, les phénomènes diffèrent de ceux du chlorure ferrique en ce que l'eau n'active plus que très peu la réaction. C'est que le sulfate ferrique isolé ne subit pas de la part de l'eau une altération à beaucoup près aussi marquée que le chlorure ferrique, comme nous l'avons montré en déterminant les quantités de chaleur qui accompagnent la dilution. C'est pour la même raison que la loi de la vitesse de la réaction se rapproche alors de celle de l'oxalate ferrique chauffé seul.

Telles sont les considérations générales qui *interprètent d'une manière rationnelle* les faits donnés par l'expérience. On pourrait les préciser davantage par l'Analyse mathématique, mais à la condition de faire intervenir un grand nombre de constantes; l'exposé actuel semble suffisamment clair sans y avoir recours.

M. Calvet et M. Ferrières m'ont prêté dans ces recherches leur meilleur concours : je les prie de recevoir ici mes plus affectueux remerciements.

SUR LES COMBINAISONS DES MOLYBDATES AVEC L'ACIDE SULFUREUX ET L'ACIDE SÉLÉNIEUX;

PAR M. E. PÉCHARD.

L'acide molybdique et les molybdates en solution acide peuvent être facilement réduits et, si cette réduction est peu avancée, il se produit une coloration bleue intense due à la formation d'oxyde bleu ou molybdate d'oxyde de molybdène. Ce composé peut être réduit à son tour et don-

ner des sels de sesquioxyde de molybdène colorés en rouge foncé. Ces deux phases de réduction des molybdates peuvent être facilement observées en réduisant une dissolution de molybdate d'ammoniaque par le zinc et l'acide chlorhydrique.

J'espérais, en réduisant les molybdates alcalins par l'acide sulfureux, obtenir des sels de sesquioxyde de molybdène; mais il me fut facile de constater que l'acide sulfureux, qui est un réducteur énergique, n'agit pas comme tel sur les composés de l'acide molybdique. Ces deux acides se combinent pour donner un acide complexe comme il en existe déjà tant pour l'acide molybdique. L'acide sélénieux se comporte vis-à-vis des molybdates comme l'acide sulfureux et peut donner des *molybdosélénites* analogues par leurs propriétés aux *molybdosulfites*.

I. — Molybdosulfites.

Molybdosulfite d'ammonium. — Le molybdate ordinaire d'ammonium, qui a pour formule

$$Mo^7O^{24}(AzH^4)^6 + 4H^2O,$$

est très soluble dans l'eau et, si dans une dissolution moyennement concentrée de ce sel, on fait passer un courant rapide de gaz sulfureux, on voit la liqueur jaunir, puis devenir verte et enfin passer au bleu, cette dernière coloration s'accentuant à mesure que le gaz est absorbé par la dissolution. On arrête le courant gazeux quand on perçoit nettement l'odeur d'acide sulfureux, et l'on voit se déposer dans le vase où se fait l'opération de petits cristaux blancs dont le dépôt augmente à mesure que la dissolution se refroidit. Les cristaux séparés de l'eau mère sont desséchés sur du papier à filtre et la liqueur bleue, concentrée par évaporation à une douce chaleur, fournit après refroidissement une nouvelle cristallisation du même sel.

Les cristaux de molybdosulfite d'ammonium ainsi préparés sont des petits octaèdres incolores et agissant sur la lumière polarisée. Ils sont peu solubles dans l'eau froide et peuvent se dissoudre dans l'eau chaude en donnant une liqueur acide. Quand on effectue cette dissolution, on sent l'odeur de l'acide sulfureux; une partie du sel se décompose en effet par l'action de la chaleur, et l'on peut, par une ébullition prolongée, le décomposer complètement; après que tout l'acide sulfureux a été ainsi chassé la liqueur qui reste, concentrée dans le vide sec, laisse déposer du molybdate d'ammoniaque. Ceci explique pourquoi, dans la préparation du molybdosulfite, il est nécessaire d'employer un grand excès de gaz sulfureux, si l'on veut transformer tout le molybdate d'ammonium. Le molybdosulfite d'ammonium est insoluble dans l'alcool qui le précipite de ses solutions aqueuses en flocons blancs solubles dans l'eau.

Chauffés à 100°, les cristaux de ce sel commencent à se décomposer; il se dégage de l'eau, de l'acide sulfureux et de l'ammoniaque; les parois du tube qui contient le sel se recouvrent de cristaux de sulfite d'ammonium; la décomposition complète de ce corps serait assez longue à cette température, tandis qu'à 360° le sel se décompose immédiatement en laissant de l'acide molybdique. Si la calcination du sel se fait rapidement, cet acide molybdique est légèrement coloré en bleu, ce qui n'arrive pas si l'on chauffe progressivement la nacelle qui contient la matière. C'est par ce procédé très simple que j'ai déterminé la quantité d'acide molybdique que contient le molybdosulfite d'ammonium. Pour déterminer la proportion d'acide sulfureux, je me suis servi de deux procédés qui m'ont conduit à des résultats concordants. Une liqueur titrée d'iode, versée dans une dissolution de molybdosulfite, permet de transformer tout l'acide sulfureux en acide sulfurique, ce qu'on reconnaît à la coloration bleue que

donne l'empois d'amidon. J'ai également pu déterminer le poids d'acide sulfureux en transformant cet acide en acide sulfurique par quelques gouttes d'eau de brome; on peut précipiter alors ce dernier par du chlorure de baryum en ajoutant de l'acide chlorhydrique qui dissout le molybdate de baryte formé. Du poids de sulfate de baryte ou du volume de liqueur d'iode employé, on déduit le poids d'acide sulfureux contenu dans le sel. Dans ces deux procédés de dosage, il faut éviter la perte d'acide sulfureux qui pourrait se produire, comme nous l'avons vu, dans la dissolution du sel à analyser. J'ai paré à cet inconvénient en dissolvant le corps dans une solution étendue de carbonate d'ammoniaque; la présence de ce réactif ne gêne en rien le titrage par l'iode. Il faut, de plus, opérer sur un sel récemment préparé, car même à l'état solide les molybdosulfites dégagent de l'acide sulfureux; il suffit pour le constater d'ouvrir un flacon qui contient depuis quelque temps un de ces sels : on perçoit l'odeur d'acide sulfureux.

La dissolution du molybdosulfite d'ammoniaque est incolore, mais, si on lui ajoute de l'acide chlorhydrique, une partie de l'acide sulfureux est chassée et en même temps la liqueur se colore en bleu par suite de la réduction du molybdate par l'acide sulfureux restant. Ce fait de la réduction des molybdates en liqueur acide par l'acide sulfureux explique les colorations que prend la dissolution du molybdate d'ammoniaque dans la préparation du sel qui nous occupe. Cette liqueur devient en effet acide et son acidité augmente par suite de la formation d'acide sulfurique; elle se colore alors peu à peu en bleu, sans pour cela que les molybdosulfites soient colorés.

Le molybdosulfite d'ammonium a une composition qui correspond à la formule

$$10MoO^3.3SO^2.4(AzH^4)^2O, + 6H^2O,$$

comme l'indiquent les nombres tirés des analyses et inscrits dans le Tableau suivant :

	Calculé.		Trouvé.			
$10MoO^3$.....	1440	73,9	74	73,7	74	»
$3SO^2$........	192	9,8	10	10,1	9,9	10
$4(AzH^4)^2O$..	208	10,7	10,5	10,9	»	»
$6H^2O$.......	108	5,6	5,4	»	»	»
	1948	100,0	99,9	»	»	»

Molybdosulfite de potassium. — Un mélange d'acide molybdique et de carbonate de potassium correspondant à la formation du bimolybdate ou du molybdate ordinaire de potassium laisse déposer, même à chaud, des cristaux formant une masse d'aiguilles soyeuses; ces cristaux sont formés par du trimolybdate, tandis que du molybdate neutre reste dans la liqueur. Si dans la masse formée par le trimolybdate, on fait passer un courant d'acide sulfureux, le sel, insoluble dans l'eau, se dissout à chaud dans la liqueur acide et, comme dans la préparation du sel ammoniacal, la liqueur se colore légèrement en bleu. Par refroidissement, cette dissolution laisse déposer de beaux prismes légèrement ambrés du molybdosulfite de potassium. Ce sel a une composition correspondant à la formule $10MoO^3.3SO^2.4K^2O + 10H^2O$, ainsi qu'il résulte des analyses réunies dans le Tableau suivant :

	Calculé.		Trouvé.		
$10MoO^3$.....	1440	65,9	66	66,3	65,8
$3SO^2$.......	192	8,7	9	8,9	8,8
$4K^2O$......	376	17,2	17	17,5	17,3
$10H^2O$......	180	8,2	8,1	»	»
	2188	100.0	100.0	»	»

Ce sel de potassium est peu soluble dans l'eau à froid et, quand on tente d'accélérer sa dissolution par l'action de la chaleur, une partie du sel se décompose en dégageant de

l'acide sulfureux et le liquide se remplit de flocons de trimolybdate de potassium. Si l'on sature ce liquide de gaz sulfureux, on reproduit de nouveau le molybdosulfite de potassium. Chauffé lentement jusqu'à 360°, ce sel perd de l'eau et de l'acide sulfureux, et, si l'on veut enlever la totalité de cet acide, il est nécessaire d'arriver à la température de fusion du sel; on voit en effet sortir de la masse fondue des bulles d'acide sulfureux. A la fin de l'opération il reste, dans la nacelle qui contenait le sel, du molybdate acide de potassium fondu et bien blanc, si l'on a eu soin de chauffer progressivement. C'est au moyen de cette réaction que j'ai pu doser l'alcali et l'acide molybdique dans le sel de potassium; il suffit en effet de faire passer un courant d'acide chlorhydrique sur la nacelle contenant le molybdate fondu, pour séparer l'acide molybdique de l'alcali, comme je l'ai déjà montré.

Ce sel peut se combiner au molybdosulfite d'ammonium pour donner un sel double de potassium et d'ammonium. Il est plus simple, pour obtenir ce dernier en grande quantité, d'ajouter du chlorure ou du bromure de potassium à une dissolution de molybdate ordinaire d'ammoniaque saturée d'acide sulfureux. La liqueur refroidie abandonne de fines aiguilles, légèrement jaunes d'un sel double qui a pour formule

$$10MoO^3.3SO^2.4(AzH^4K)O + 9H^2O,$$

ainsi que le montrent les analyses suivantes.

	Calculé.		Trouvé.		
$10MoO^3$.....	1440	69,03	69,1	»	»
$3S^2O$.......	192	9,20	9,0	»	9,1
$2(AzH^4)^2O$.	104	4,98	5,1	4,8	»
$2K^2O$......	188	9,02	9,0	8,9	9,1
$9H^2O$......	162	7,77	7,8	»	»
	2086	100,00	100,0	»	»

Ce sel, peu soluble dans l'eau froide, est décomposé en partie par l'eau chaude qui met en liberté une partie de l'acide sulfureux. Ses réactions sont les mêmes que celles des deux sels déjà décrits.

Molybdosulfite de sodium. — Une dissolution froide du molybdate de sodium, dont la composition correspond à celle du molybdate ordinaire d'ammonium, est saturée par un courant d'acide sulfureux. La dissolution, d'abord incolore, bleuit légèrement et cette coloration va en s'accentuant à mesure que le gaz sulfureux est absorbé. Cette liqueur bleue est soumise à l'évaporation dans le vide sec et donne une liqueur sirupeuse qui, agitée, se prend presque entièrement en une masse de cristaux formés par des lamelles empilées les unes sur les autres. L'eau mère qui baigne ces cristaux, décantée et abandonnée à l'air dans un cristallisoir, laisse à son tour déposer des cristaux octaédriques très nets et transparents qui diffèrent des lamelles déjà obtenues.

Le premier sel est légèrement teinté en jaune et cette teinte passe au bleu pâle au bout de quelques jours. Il est très soluble dans l'eau froide, et l'alcool donne, dans ses dis solutions aqueuses, un précipité blanc. Chauffé, il fond vers 400° en se décomposant; il abandonne alors de l'acide sulfureux qui s'échappe de la masse fondue. Sa composition correspond à la formule

$$10MoO^3.3SO^2.4Na^2O + 12H^2O.$$

Le second sel, dont la composition correspond à la formule $10MoO^3.3SO^2.4Na^2O + 16H^2O$, constitue un autre hydrate du même sel sodique et diffère du précédent d'abord par sa forme cristalline, et ensuite en ce qu'il s'effleurit très rapidement en perdant sa transparence, tandis que le premier sel ne s'effleurit que lentement.

La composition de ces deux sels se trouve indiquée dans les Tableaux suivants :

1° $10MoO^3 . 3SO^2 . 4Na^2O + 12H^2O$.

	Calculé.		Trouvé.		
$10MoO^3$....	1440	68,7	69	68,5	»
$3SO^2$.......	192	9,2	9,1	9,3	9
$4Na^2O$.....	248	11,8	11,5	»	»
$12H^2O$......	216	10,3	10,4	10,2	10,2
	2096	100,0	100,0	»	»

2° $10MoO^3 . 3SO^2 . 4Na^2O + 16H^2O$.

	Calculé.		Trouvé.		
$10MoO^3$.....	1440	66,4	66,5	»	»
$3SO^2$.......	192	8,8	9	9,1	8.9
$4Na^2O$.....	248	11,5	12	»	»
$16H^2O$......	288	13,3	12,7	13,1	13,8
	2168	100,0	100,2	»	»

Les molybdosulfites alcalinoterreux sont peu faciles à obtenir; quand on essaye de les préparer par double décomposition avec l'un des sels précédents, la plus grande partie de l'acide sulfureux se dégage. Avec les sels de baryum il se produit en même temps un précipité blanc très dense qui se réunit rapidement au fond du vase; la composition de ce précipité n'est pas constante; en l'analysant, on trouve en effet des quantités d'acide sulfureux pouvant varier du simple au double. Il se produit donc, quand on mélange un molybdosulfite soluble avec un sel de baryum, un mélange de molybdate de baryum et de molybdosulfite de baryum qu'il m'a été impossible de séparer.

Les sels des métaux lourds donnent avec les molybdosulfites solubles des précipités généralement blancs comme les sels d'argent, de plomb, de mercure, etc. Par suite de la facile décomposition des molybdosulfites par la chaleur, tous ces sels se décomposent au contact de l'eau

chaude, abandonnent de l'acide sulfureux et laissent un précipité amorphe formé par un molybdate métallique.

L'instabilité des sels que je viens d'étudier explique pourquoi il m'a été impossible d'obtenir l'acide qui leur correspond. Quand on traite en effet ces sels par un acide, il se dégage, même à froid, du gaz sulfureux. L'acide molybdosulfureux, s'il existe dans la liqueur, se détruit donc rapidement et l'on ne doit même pas atteindre ainsi sa formation ; il doit se produire des molybdosulfites acides, qui se décomposent peu à peu en laissant des molybdates acides.

II. — Molybdosélénites.

L'analogie de l'acide sulfureux et de l'acide sélénieux pouvait faire prévoir l'existence de molybdosélénites analogues aux sels que je viens de décrire; j'ai pu préparer, en effet, un certain nombre de composés contenant de l'acide molybdique et de l'acide sélénieux et qui sont plus faciles à étudier que les sels analogues donnés par l'acide sulfureux. Une difficulté dans l'étude des molybdosulfites est due à la facile décomposition de ces sels sous l'influence d'une faible élévation de température, et cette décomposition provient de la volatilité de l'acide sulfureux; l'acide sélénieux, étant moins volatil, ne présentera pas les mêmes inconvénients et nous verrons en effet que les molybdosélénites sont des corps assez stables.

Molybdosélénite d'ammonium. — Quand on mélange deux dissolutions chaudes de molybdate d'ammonium et d'acide sélénieux, ces deux corps s'unissent en des proportions qui dépendent de la quantité d'acide sélénieux employé. Quand le poids de cet acide est supérieur ou égal au $\frac{1}{4}$ du poids de molybdate d'ammoniaque, il se dépose par refroidissement de longues aiguilles réunies en houppes soyeuses. Si le poids d'acide sélénieux est inférieur au nombre donné plus haut, la liqueur abandonne

d'abord une poudre cristalline, blanche, sur laquelle viennent s'implanter les houppes précédentes. Nous décrirons d'abord le premier sel, et nous verrons plus loin les propriétés du second. Le sel ammoniacal, dont la préparation vient d'être décrite, est plus soluble dans l'eau à chaud qu'à froid et il est insoluble dans l'alcool, qui le précipite en fines aiguilles. On peut le purifier facilement par des dissolutions successives dans l'eau, et l'on voit par cela même que ce sel est beaucoup plus stable que les molybdosulfites.

Chauffé à 100°, le molybdosélénite d'ammonium perd de l'eau et un peu d'ammoniaque; à 440° l'acide sélénieux se dégage peu à peu et vient se déposer sur les parois du tube où l'on chauffe le corps, et une partie de cet acide se réduisant en donnant un enduit rouge. L'acide chlorhydrique, versé dans une dissolution concentrée de ce sel, donne un précipité gélatineux, jaunâtre, qui est un molybdosélénite acide d'ammonium. Ce précipité, insoluble dans l'eau, se dissout dans un excès d'acide chlorhydrique, mais il est facile de voir que le sel est alors décomposé, car l'éther enlève au mélange l'acide molybdique à l'état de combinaison de la chlorhydrine molybdique avec l'éther que j'ai déjà décrite. L'acide sélénieux reste dans la liqueur aqueuse avec l'excès d'acide. Si la solution de molybdosulfite est étendue, l'acide chlorhydrique ne donne pas avec elle de précipité. Chauffée avec une dissolution d'acide sulfureux, cette dissolution acide laisse déposer du sélénium et se colore en bleu; nous avons vu plus haut que les molybdosulfites donnent une dissolution bleue au contact des acides, ce qui explique le résultat de l'action de l'acide sulfureux sur une dissolution acide de molybdosélénite. Cette dernière réaction peut servir au dosage du sélénium dans ces composés, à condition de faire bouillir pendant longtemps le mélange d'acide sulfureux et de molybdosélénite.

Ce sel a une composition qui correspond à la formule

$$10MoO^3 . 3SeO^2 . 4(AzH^4)^2O + 4H^2O,$$

comme l'indiquent les nombres réunis dans le Tableau suivant :

	Calculé.		Trouvé.			
$10MoO^3$.....	1440	70,14	70,3	70,2	69,8	»
$3SeO^2$.....	333	16,22	16,0	16,3	16,2	»
$4(AzH^4)^2O$.	208	10,13	10,2	»	»	9,92
$4H^2O$......	72	3,51	3,5	»	»	»
	2053	100,00	100,0	»	»	»

Molybdosélénite de potassium. — Quand on mélange du carbonate de potassium et de l'acide molybdique dans les proportions qui correspondent à la formation du molybdate ordinaire, il se forme à chaud une bouillie de trimolybdate de potasse qui se dissout dans une quantité convenable d'acide sélénieux, en donnant une dissolution incolore. Cette liqueur contient alors du molybdosélénite de potassium, dont une partie cristallise par refroidissement et le reste par évaporation dans le vide sec. Ce sel est formé par des tables hexagonales incolores assez solubles dans l'eau, mais insolubles dans l'alcool. Soumis à l'action de la chaleur, il se décompose ; à 110° toute l'eau est chassé et à 440° l'acide sélénieux disparaît lentement, en donnant un enduit rougeâtre sur les parois du tube qui contient le sel. La perte d'acide sélénieux n'est pas totale même après une journée de chauffe à cette température de 440°; le sel repris par l'eau aiguisée d'acide chlorhydrique, donne encore du sélénium par ébullition avec l'acide sulfureux. Si l'on continue à le chauffer à une plus haute température, et pour cela on place la nacelle qui le contient dans un tube de Bohême chauffé par une grille à gaz, le sel fond, en prenant une teinte noirâtre qui disparaît peu à peu, à mesure que l'acide sélénieux disparaît. Le corps

fondu, qui reste après cette opération, se prend en une masse blanche de cristaux enchevêtrés. Le poids de ce sel permet de déterminer la somme des poids d'acide molybdique et de potasse contenus dans le molybdosélénite. En faisant passer sur la nacelle un courant d'acide chlorhydrique, il est facile, comme je l'ai déjà montré, de séparer l'acide de l'alcali et de terminer ainsi l'analyse. Le sel fondu qui reste dans la nacelle a une composition correspondant à la formule $5MoO^3.2K^2O$. Pulvérisé et repris par l'eau chaude, il se comporte comme celui qui a servi de point de départ dans la préparation qui précède; il se détruit en donnant une masse de cristaux de trimolybdate de potasse.

Le molybdosélénite de potassium a une composition qui est représentée par la formule

$$10MoO^3.3SeO^2.4K^2O + 5H^2O,$$

ainsi que l'indiquent les analyses qui suivent :

	Calculé.		Trouvé.		
$10MoO^3$ ...	1440	64,31	64,5	64,2	63,8
$3SeO^2$	333	14,88	15	14,9	»
$4K^2O$	376	16,79	16,5	16,7	16,9
$5H^2O$	90	4,02	4	4,1	»
	2239	100,00	100,0	99,9	»

Ce sel de potassium peut se combiner au sel d'ammonium déjà décrit, pour donner un sel double qui a pour formule

$$10MoO^3.3SeO^2.4(AzH^4K)O + 5H^2O.$$

Ce sel ressemble beaucoup au sel de potassium; je l'ai obtenu en essayant de préparer ce dernier par le mélange de molybdosélénite d'ammonium avec du chlorure ou du bromure de potassium; le mélange chaud laisse déposer le

sel double qu'on ne peut confondre avec le précédent, car l'analyse m'a toujours montré que le sel contenait de l'ammoniaque, et qu'après calcination il laissait un résidu qui est un molybdate acide de potassium fondu.

Molybdosélénite de sodium. — Un mélange de molybdate ordinaire de sodium et d'acide sélénieux correspondant à la composition des sels que je viens de décrire donne une dissolution incolore qu'on soumet à l'évaporation dans le vide sec. On obtient une liqueur sirupeuse très légèrement teintée en bleu; cette liqueur est sursaturée, car il suffit d'agiter le cristallisoir ou de frotter ses bords avec une baguette, pour voir la liqueur se prendre en une masse de fines aiguilles. Ces cristaux ne peuvent être séparés du liquide qui les baigne, mais, en reprenant le tout par l'eau, j'ai obtenu une liqueur limpide, qui, soumise à l'évaporation, laisse déposer de beaux cristaux brillants de molybdosélénite de sodium. Les fines aiguilles obtenues dans cette préparation constituent peut-être un hydrate du sel de soude différent de celui qui est obtenu à la fin, fait déjà observé dans la préparation du molybdosulfite de sodium.

Le molybdosélénite de sodium cristallise en octaèdres qui s'effleurissent très rapidement; il ressemble au second sel de sodium décrit plus haut. Il est extrêmement soluble dans l'eau et l'alcool le précipite de ses solutions aqueuses sous forme de petits cristaux opaques, bleuissant superficiellement. Le sel se décompose comme les précédents sous l'action de la chaleur. Conservés dans un flacon fermé, les cristaux de molybdosélénite de sodium bleuissent par suite d'une réduction superficielle. Cette réduction est beaucoup plus rapide pour le sel précipité par l'alcool; mais dans les deux cas elle est très légère, car le sel, repris par l'eau, donne une dissolution à peine teintée en bleu.

La composition du sel qu'on vient d'étudier correspond à la formule

$$10MoO^3 . 3SeO^2 . 4Na^2O + 15H^2O,$$

ainsi qu'il résulte des analyses suivantes :

	Calculé.		Trouvé.		
$10MoO^3$ ...	1440	62,86	63	62,9	6,3
$3SeO^2$.....	333	14,54	14,3	15	»
$4Na^2O$....	248	10,82	11	10,3	10,5
$15H^2O$.....	270	11,78	11,6	11,6	»
	2291	100,00	99,9	99,8	»

Molybdosélénite de baryum. — Étant donnée la stabilité des sels précédents, j'ai pu préparer par double décomposition un sel de baryum, tandis que je n'avais pu obtenir de molybdosulfite correspondant. En mélangeant deux dissolutions chaudes de molybdosélénite d'ammonium et de chlorure de baryum, on obtient par refroidissement le molybdosélénite de baryum sous forme d'une masse de petites aiguilles blanches qui envahissent le liquide. Ces cristaux sont solubles dans l'eau à chaud, peu à froid. Ils sont solubles dans l'acide chlorhydrique, mais ils sont détruits par cet acide comme les sels alcalins. Chauffés, ils perdent de l'eau et laissent un résidu de molybdate de baryum fondant difficilement et qui a pour formule $5MoO^3 . 2BaO$. Le molybdosélénite a, d'après cela, une composition donnée par la formule $10MoO^3 . 3SeO^2 . 4BaO + 3H^2O$.

Les sels de strontium et de calcium donnent avec les molybdosélénites des composés analogues, cristallisés, plus solubles dans l'eau à chaud qu'à froid.

Avec les sels des métaux lourds, les molybdosélénites donnent en général des précipités non cristallisés, blancs

ou jaunâtres. Le sel d'argent est blanc; il se présente en flocons solubles dans l'ammoniaque et insolubles dans l'acide nitrique. Le sel de plomb est une poudre fine, blanche, insoluble dans l'eau à chaud comme à froid. Le sel mercureux est un précipité gélatineux, jaunâtre, insoluble dans l'eau contenant de l'acide nitrique; la formation de ce précipité peut servir à la séparation des alcalis dans les molybdosélénites alcalins.

Acide molybdosélénieux. — Le molybdosélénite de baryum, décomposé par une quantité équivalente d'acide sulfurique, donne une liqueur jaune qu'on peut séparer par filtration du sulfate de baryte formé. Cette liqueur soumise à l'évaporation dans le vide sec, donne une masse sirupeuse, jaune, très soluble dans l'eau et dans l'alcool et qui a une réaction très acide. Ce corps contient de l'acide molybdique et de l'acide sélénieux dans les proportions qui correspondent à l'acide des sels que je viens de décrire, mais après un grand nombre d'évaporations je n'ai jamais obtenu trace de cristallisation. On peut d'ailleurs obtenir une dissolution de cet acide, en mélangeant de l'hydrate d'acide molybdique à une quantité convenable d'acide sélénieux; on prépare ainsi une liqueur jaune que je n'ai pu faire cristalliser. Une telle dissolution, à laquelle on ajoute de la potasse, peut donner le sel de potassium déjà décrit, mais un excès d'alcali semble décomposer le sel; quand la liqueur est neutre à l'orangé, on voit se déposer du trimolybdate de potasse. Ceci explique pourquoi tous les sels préparés sont acides, et pourquoi si l'on essaye d'en préparer contenant plus d'alcali, en mélangeant par exemple un molybdate neutre avec l'acide sélénieux, on retombe sur le sel précédemment décrit.

Dans la préparation du séléniomolybdate d'ammonium nous avons vu que, si l'on n'emploie pas un excès d'acide sélénieux, il se produit une poudre blanche peu soluble

dans l'eau et se déposant rapidement au fond du vase. Ce corps a une composition qui correspond à la formule $5MoO^3.SeO^2.2(AzH^4)^2O + 2H^2O$. Il est le point de départ d'une nouvelle série de sels analogues aux précédents, mais qui en diffèrent par leur composition; ils contiennent comme eux un acide que je n'ai pu obtenir cristallisé.

En mélangeant des quantités convenables d'acide sélénieux et de molybdates acides, j'ai préparé ainsi des sels de potassium, de sodium, de baryum dont la composition correspond à la formule de ce nouveau sel ammoniacal. Il est inutile d'insister sur les propriétés de ces composés; je me contente d'indiquer l'existence de cette nouvelle série, en faisant remarquer que je n'ai pu en trouver une analogue avec les molybdosulfites, à cause du peu de stabilité de ces derniers.

Cette étude des molybdosulfites et des molybdosélénites montre donc encore une fois de plus la propriété qu'a l'acide molybdique de se combiner aux autres acides pour donner des composés complexes. Aux phosphomolybdates, arséniomolybdates, silicomolybdates, vanadiomolybdates, etc., on peut donc ajouter les molybdosulfites et les molybdosélénites.

L'analogie des composés du molybdène et du tungstène pouvait faire prévoir l'existence pour ce dernier de composés analogues à ceux qui viennent d'être décrits. Les faits suivants montrent bien qu'il doit en être ainsi; du tungstate d'ammoniaque, saturé par l'acide sulfureux, donne une dissolution légèrement bleuâtre qui ne précipite que difficilement par l'acide chlorhydrique, tandis que le molybdate précipite à froid dans ces conditions. Les mêmes faits se produisent avec l'acide sélénieux et, dans ce cas, on est obligé d'aller à l'ébullition pour mettre en liberté de l'acide tungstique.

NOUVELLES RECHERCHES SUR LA FIXATION DE L'AZOTE ATMOSPHÉRIQUE PAR LES MICRORGANISMES;

PAR M. BERTHELOT.

PREMIER MÉMOIRE.

EMPLOI DES ACIDES HUMIQUES.

J'ai établi la fixation de l'azote atmosphérique par les microrganismes contenus dans la terre végétale, et cette vérité, acceptée aujourd'hui après de longues discussions, a renversé les anciennes théories relatives à l'impuissance prétendue de l'azote atmosphérique libre à intervenir directement dans la nutrition des êtres vivants. Mais les mécanismes suivant lesquels cette fixation s'accomplit demeurent encore obscurs: c'est pour essayer de les éclaircir que j'ai entrepris en juin 1892 les expériences qui vont être exposées et dont j'ai fait connaître les résultats à l'Académie, au mois d'octobre de la même année.

La fixation de l'azote a lieu, je le répète, par l'intermédiaire de certains microrganismes, de l'ordre des plantes inférieures contenues au sein de la terre végétale; elle s'accomplit sur les principes organiques que l'analyse constate dans le sol. Ces faits sont établis par mes expériences antérieures; mais l'on n'a pas décidé jusqu'ici si les principes enrichis en azote constituent les composants permanents des tissus des microrganismes; ou bien s'ils ne font que traverser ces tissus, de façon à en sortir modifiés dans leur composition, comme on l'admet aujourd'hui pour la fixation de l'oxygène par les mycodermes de la fermentation acétique. On peut se demander encore si les microrganismes du sol n'ont pas besoin pour fixer l'azote du concours des plantes vertes.

Soit que l'on admette la théorie de la symbiose, développée par MM. Hellriegel et Willfarth dans leurs recher-

ches sur les Légumineuses, les tissus entrelacés du microbe et de la plante verte vivant d'une vie commune;

Soit que les microrganismes, provenant de la terre et vivant pour leur propre compte, trouvent simplement au sein de la Légumineuse, à la façon d'un parasite, des conditions et un milieu favorables, grâce auxquels ils fixeraient l'azote sur leurs tissus spéciaux, en engendrant des nouveaux principes azotés; ces derniers étant utilisables ultérieurement et d'une façon indépendante pendant la nutrition de la Légumineuse, qui sert de support momentané aux agents microbiens.

Ces problèmes sont trop intéressants et trop complexes pour être décidés d'un seul coup ; mais j'ai pensé que l'on pourrait apporter quelque lumière à leur solution, en fournissant aux microbes des aliments plus simples et mieux connus que l'ensemble indéfini des matériaux de la terre végétale. Je me suis adressé aux acides humiques, qui forment une très petite fraction de cette dernière, tout en constituant la partie essentielle des principes hydrocarbonés du sol.

D'une part, j'ai opéré sur un acide humique naturel, retiré d'un sol pris dans ces terrains de la station de Chimie végétale de Meudon qui possèdent la propriété de fixer l'azote; et, d'autre part, sur l'acide humique artificiel, préparé au moyen du sucre.

L'acide humique naturel a été extrait du sol par la potasse à froid et précipité par l'acide chlorhydrique; il contenait 3,61 centièmes d'azote. Au contraire, l'acide humique artificiel était exempt d'azote et de cendres; ou, plus exactement, il contenait, sur 1^{gr} de matière, un cinquième de milligramme d'azote, d'après des analyses très précises.

I. J'ai pris 5^{gr} (soit $4^{gr},725$ séchés à 110°) d'acide humique naturel; je les ai introduits dans un flacon de 6^{lit}, rempli d'air; j'ai versé dessus 5^{cc} d'eau distillée, puis 2^{cc}

d'eau, qui contenait en suspension des végétaux inférieurs verdâtres, développés au fond d'un flacon contenant de l'eau ordinaire et exposé à un faible éclairage. La quantité de matière organique ainsi introduite est presque impondérable; mais le liquide renferme les semences d'êtres vivants multiples, parmi lesquels certains sont capables d'assimiler l'azote. D'ailleurs, ce ne sont pas toujours des plantes vertes qui se développent corrélativement, ainsi qu'il va être dit, la spécification des microrganismes fixateurs d'azote demeurant à préciser : elle sera faite dans un autre Mémoire.

J'avais signalé, dès le début de mes recherches, l'apparition de végétations vertes dans mes flacons, mais sans en tirer de conclusions; ayant observé que la fixation de l'azote avait lieu pareillement, en l'absence de plantes vertes et en présence seulement de végétaux microscopiques incolores : MM. Franck, de Berlin, et Schlœsing fils nous ont apporté à cet égard de nouvelles lumières. Mais la question demeure ouverte et toute conclusion absolue à cet égard me semble, à l'heure actuelle, prématurée [1]. Je poursuis d'ailleurs l'étude spécifique des microrganismes fixateurs d'azote, bactéries et végétaux microscopiques, en même temps que celle des aliments qui leur sont favorables.

Mais revenons à l'exposition de mes nouvelles expériences sur ce dernier point. Après introduction des matériaux, le flacon a été fermé avec un bouchon à l'émeri, enduit d'une trace de vaseline, de façon à assurer une clôture hermétique.

II. Un second flacon a été disposé de la même manière au moyen de l'acide humique naturel, sauf cette différence qu'on y a introduit 100^{cc} d'eau distillée.

---

[1] Je l'ai tranchée depuis, par les faits contenus dans le Mémoire suivant.

III. Je relaterai une autre expérience analogue, exécutée en 1891-1892, sans autre concours que celui des poussières de l'air.

IV. Dans un autre flacon, on a mis 5^{gr} d'acide humique artificiel, 15^{cc} d'eau distillée et 2^{cc} du même liquide d'ensemencement.

V. Enfin, dans un dernier flacon, on a mis 5^{gr} d'acide humique artificiel, 100^{cc} d'eau distillée et 2^{cc} du liquide d'ensemencement.

Les flacons ont été placés sur une planche et exposés à la lumière diffuse, de façon à ne jamais recevoir l'éclairage direct des rayons solaires.

Dans ces conditions, on opère sur un volume d'air limité et invariable, et l'on évite toute introduction des matières étrangères, contenues dans une atmosphère illimitée. La fixation de l'azote peut être constatée dès lors par *la méthode la plus directe* et la plus certaine, à savoir son dosage dans les principes organiques renfermés au sein du vase.

Les expériences ont duré du 30 juin au 22 octobre 1892, c'est-à-dire près de quatre mois, à la température ambiante.

Dans tous les flacons, il est développé des végétaux microscopiques blanchâtres, d'espèces multiples; il s'est formé en même temps une proportion notable d'acide carbonique, due à l'action de l'oxygène sur l'acide humique; action exercée en partie par une influence purement inorganique, ainsi que je l'ai établi précédemment [1], en partie aussi sans doute sous une influence microbienne.

Cette formation d'acide carbonique par oxydation immédiate mérite attention; car tel est probablement l'intermédiaire à l'aide duquel le carbone a passé de l'acide humique aux végétaux développés dans le flacon.

---

[1] Ce Recueil, 6e série, t. XXV, p. 420.

A la fin de l'expérience, il est nécessaire d'employer quelque artifice pour récolter la matière organique, en partie adhérente aux vases. Voici comment j'ai opéré.

Soit d'abord la première expérience exécutée avec l'acide humique naturel.

Le flacon a été coupé par le milieu, d'un trait de lime, avec le concours de la lampe; puis on a décanté la liqueur dans une capsule, on a détaché à l'aide d'une spatule de platine tout ce que l'on a pu, en réunissant dans la capsule les matériaux obtenus. Après évaporation, le poids total de la matière qui était demeurée fixe, à la température de 110°, dans la capsule, s'élevait à $4^{gr},641$.

Cependant elle ne comprenait pas la totalité du produit, une portion des matériaux organiques étant demeurée adhérente au verre. Pour en compléter l'extraction, ce qui exige une friction assez énergique, on a eu recours au tour de main suivant. On a choisi du coton très pur, ne contenant qu'un demi-millième d'azote (d'après dosage rigoureux); on en a mis dans un vase taré quelques flocons et l'on en a pris le poids; puis, après dessiccation, on les a saisis un à un avec une pince et l'on s'en est servi pour nettoyer soigneusement le flacon. L'opération a été répétée trois fois, de façon à ne rien laisser de visible dans ce dernier. Le poids total des flocons qui ont servi à l'opération, déterminé exactement par la pesée du vase qui les avait contenus, était facile à connaître. Pour citer un exemple, il s'élevait dans une opération à $0^{gr},200$.

On a placé ces flocons, joints à la matière qu'ils avaient servi à récolter, dans une seconde capsule tarée; on les a séchés à 118° et l'on a repesé le tout après dessiccation : ce qui a fourni les poids réunis des flocons et de la seconde partie de la matière récoltée. Le poids des flocons étant connu, on en déduit celui de la matière récoltée, soit $0^{gr},040$ dans l'expérience actuelle; ce qui fait en tout $4^{gr},681$.

Ainsi le poids de matière retrouvé dans le premier flacon s'élevait à $4^{gr},681$ (séché à 110°); au lieu de $4^{gr},725$ initial. La différence était due aux pertes d'acide carbonique et d'eau, compensées en partie par des fixations d'oxygène, et aussi à la difficulté de récolter entièrement la matière mise dans les flacons : en raison de cette dernière circonstance, les gains obtenus sont évalués trop bas.

On a dosé l'azote séparément, dans la matière séchée dans la première capsule, soit : $0^{gr},1886$;

Et d'autre part dans le coton mêlé avec le dernier produit : soit $0^{gr},0024$. Mais il faut retrancher de ce dernier $0^{gr},0001$ d'azote, provenant du coton employé. Reste : $0^{gr},0023$.

Ainsi

	gr
On a retrouvé un poids d'azote final combiné égal à $0^{gr},1886 + 0,0023 =$	0,1909
Or l'acide humique primitif, analysé avec le même poids de la même chaux sodée (1), en renfermait....	0,1805
Gain	$0^{gr},0104$; soit 6 centièmes

La même marche a été suivie dans les autres expériences.

II. *Acide humique naturel.* — Poids total de matière retrouvée : $4^{gr},618$: au lieu de $4^{gr},725$ initial.

Poids d'azote combiné final...	$0^{gr},1961$
Poids combiné initial........	$0^{gr},1805$
Gain ...	$0^{gr},0156$; soit 9 centièmes

(1) En opérant ainsi, on élimine l'erreur attribuable à la présence de traces d'azote dans la chaux sodée. La dose d'azote fournie par la chaux sodée employée était d'ailleurs à peu près négligeable. En effet,

2^{gr} de coton + 50^{gr} de chaux sodée ont fourni : azote	$0^{gr},00117$
$0^{gr},2$ de coton + 50^{gr} de chaux sodée	$0^{gr},00009$

c'est-à-dire que 50^{gr} de la chaux sodée employée ne fournissaient pas, en présence d'une petite quantité de matière organique, un dixième de milligramme d'azote.

Il y a donc eu gain d'azote dans les deux cas, la matière humique ayant servi d'aliment aux microbes.

En traitant une portion de la matière finale par l'eau, on a vérifié que l'extrait aqueux ne contenait pas trace de nitrates, mais seulement une dose d'azote ammoniacal (ou de corps azoté susceptible d'en fournir aisément) égale à $0^{mgr},12$.

III. Ces expériences avaient été précédées par une autre, exécutée depuis le mois d'octobre 1891 jusqu'au mois de juin 1892, sur 5^{gr} du même acide humique naturel, mouillé et abandonné dans un grand flacon. On avait fait traverser à plusieurs reprises ce flacon par 2 ou 3 litres d'un courant d'air non purifié, puisé dans l'atmosphère libre, c'est-à-dire contenant des traces de poussières provenant du sol ambiant.

Il s'y est développé spontanément des moisissures et végétations diverses, les unes vertes, les autres blanchâtres et zoogléiques. Par l'analyse, on a retrouvé :

	gr
Matière totale.....	4,867
Azote final.......	0,2350
Azote initial......	0,1805
Gain.....	$0^{gr},0545'$ ou 30,3 pour 100.

Ce gain est plus considérable que les précédents : soit en raison de la durée plus longue de l'expérience; soit à cause de la nature plus active des espèces microbiennes multiples qui ont déterminé la fixation de l'azote.

Venons maintenant aux expériences exécutées avec l'acide humique artificiel, composé sensiblement exempt d'azote.

IV. Dans une expérience exécutée en présence de 15^{gr} d'eau pure et de 5^{gr} d'acide humique artificiel, on a obtenu :

	gr
Matière totale retrouvée.........	4,9735
Azote final.....................	0,0036
Azote initial...................	0,0010
Gain.........	0gr,0026

V. En présence de 100gr d'eau pure :

	gr
Matière totale retrouvée.........	4,940
Azote final.....................	0,0034
Azote initial...................	0,0010
Gain.........	0gr,0024

Dans les deux cas il y a eu fixation d'azote : fixation plus que double du poids de cet élément combiné contenu dans la matière primitive. Elle est faible d'ailleurs en valeur absolue; sans doute parce que l'acide humique artificiel, étant presque entièrement exempt d'azote et de cendres, est un aliment insuffisant pour les microbes.

J'ajouterai que le dosage de l'azote initial dans l'acide humique artificiel indiqué ci-dessus a été répété deux fois. En octobre 1892, il a fourni, sur 5gr de matière : 0gr,0010 d'azote.

Ce même dosage avait été exécuté une première fois en décembre 1891, sur le même échantillon; ce qui avait fourni, pour 5gr de matière : 0gr,00065; résultat qui ne diffère pas du précédent, dans les limites d'erreur, car il s'agit d'un tiers de milligramme.

On a analysé en même temps le même acide humique, oxydé et jauni avec perte d'acide carbonique, en vase clos, sous les influences simultanées de l'air et de la lumière, lequel a donné également, pour 5gr : 0gr,0010 d'azote.

Le même acide enfin, ayant subi en vase clos les influences simultanées de l'air, de la lumière et de l'eau, a donné, toujours pour 5gr de matière : 0gr,0009 d'azote.

Les nombres ci-dessus, en même temps qu'ils contrôlent

la précision des méthodes employées, montrent qu'il n'y a pas fixation d'azote par le seul fait d'une oxydation purement chimique de l'acide humique, telle qu'elle est accomplie sous les influences simultanées de l'air et de la lumière : ce qui fait ressortir l'intervention des microrganismes dans les résultats constatés plus haut.

Ces résultats permettent dès lors de pousser plus loin l'analyse des phénomènes qui président à la fixation de l'azote, en remplaçant la terre végétale, prise dans son ensemble, par l'un des principes organiques qui y sont contenus, lequel joue vis-à-vis des microrganismes le rôle de support et d'aliment.

NOUVELLES RECHERCHES SUR LES MICRORGANISMES FIXATEURS DE L'AZOTE;

PAR M. BERTHELOT.

DEUXIÈME MÉMOIRE.

J'ai l'honneur de présenter à l'Académie de nouvelles recherches sur les microrganismes qui déterminent la fixation de l'azote par la terre végétale. Le fait de la fixation étant démontré, ainsi que la possibilité d'isoler certains de ces microrganismes et de les faire agir dans un milieu nutritif approprié, je me suis proposé cette fois d'isoler des espèces définies et de les cultiver dans des milieux artificiels, plus faciles à connaître et à modifier que l'ensemble complexe qui constitue la terre naturelle. Je me suis attaché surtout aux bactéries tirées du sol et à certains végétaux inférieurs, exempts de chlorophylle. M. Guignard, professeur à l'École supérieure de Pharmacie, a bien voulu me prêter, dans cette étude délicate, l'aide de ses

connaissances spéciales, et je lui en témoigne ici toute ma reconnaissance, ainsi qu'à M. Costantin, qui a bien voulu me fournir aussi son précieux concours. Ai-je besoin de rappeler le concours dévoué que M. André n'a cessé de me prêter dans ces longues et délicates études?

Donnons d'abord quelques détails sur les microrganismes utilisés dans mes expériences. Ce sont :

1° Des bactéries ou microbes, extraits du sol végétal et employés tant à l'état de mélange qu'à l'état d'espèces isolées;

2° Les bactéries fixées sur les racines des Légumineuses (Lupin);

3° Les semences pures de l'*Aspergillus niger,*

4° Les semences pures de l'*Alternaria tenuis,*

5° Un *Gymnoascus,*

6° Enfin diverses espèces de Champignons.

Voici comment les bactéries du sol ont été extraites par M. Guignard, à mon intention; la recherche étant dirigée de façon à isoler autant que possible des espèces définies et à en exalter la vitalité, suivant les méthodes usitées en Microbiologie.

Une parcelle de terre du jardin botanique de l'École de Pharmacie a été délayée dans quelques centimètres cubes de bouillon de culture stérilisé, et le tout abandonné à l'étuve à 20°. Au bout de douze heures, le ballon de culture présentait un trouble marqué.

Un second ensemencement, fait avec ce produit, a été exécuté dans un nouveau ballon, contenant du bouillon de culture, et il a donné, dans les mêmes conditions de température, un trouble abondant.

Enfin, une prise d'essai faite avec un fil de platine au sein de ce second bouillon a été diluée dans trois tubes successifs, contenant chacun quelques centimètres cubes de bouillon stérilisé.

La dernière dilution a servi à ensemencer une plaque

de gélatine qui, mise à l'étuve à 22°, a présenté au bout de deux jours de nombreuses colonies d'aspects divers, les unes liquéfiant la gélatine, les autres ne la liquéfiant pas.

Un certain nombre de ces colonies ont été ensemencées dans du bouillon et dans des tubes gélatinés; elles ont fourni des cultures pures de bactéries ou microbes, que nous avons étiquetés A, B, C, D, E, F, G.

L'examen microscopique, joint à l'observation des cultures, a permis de constater quelques différences spécifiques entre plusieurs de ces organismes.

Les microbes A, B, E, F, sur lesquels ont porté les expériences ultérieures, présentaient les caractères suivants :

A. Bacille : longueur $2^{\mu}, 1$; largeur $0^{\mu}, 8$. Il ne liquéfie pas la gélatine, mais il développe à sa surface des mamelons saillants, visibles à l'œil nu, d'aspect gras. En présence du bouillon de culture, il produit, après douze heures, un trouble général; à la surface, un voile épais qui tombe au fond du liquide. Ce microbe paraît le même, d'après son aspect général, que celui qui a déterminé la fixation de l'azote, avec le concours de l'acide humique, dans mes précédentes expériences.

B. Bacille : longueur $2^{\mu}, 1$; largeur $0^{\mu}, 6$. En piqûres sur la gélatine, il y forme rapidement un entonnoir et la liquéfie.

C et D ont paru identiques avec B.

E. Bacille : longueur $3^{\mu}, 1$; largeur $0^{\mu}, 9$. Liquéfie la gélatine.

F. Bacille : longueur $1^{\mu}, 4$; largeur $0^{\mu}, 5$. Il ne liquéfie pas la gélatine; il y produit des colonies très plates, sèches, écailleuses.

(Les colorations ont été faites par les méthodes de Grank et de Lœfler.)

Un ballon n° 1, contenant le mélange des microbes du sol (bacilles divers et filaments de dimensions variées),

obtenu en premier lieu avant les dernières cultures, a également servi aux expériences.

Les ensemencements ont été effectués dans des milieux nutritifs, variables suivant la nature des semences, mais qui avaient ceci de commun, d'être riches en éléments hydrocarbonés et de contenir une certaine dose d'azote, réputée suffisante pour entretenir la vie au début, mais assez faible pour que l'accroissement relatif de cet élément pût devenir considérable.

On a employé à cet effet des mélanges divers, renfermant de l'acide humique, du kaolin naturel, de l'acide tartrique, du sucre, la liqueur de Cohn diluée, une liqueur analogue exempte d'acide libre, composée par M. Guignard [1], etc.

Dans tous les cas, on ajoutait une dose d'eau suffisante pour donner à la masse une consistance pâteuse et l'on ramenait celle-ci à la même consistance, en cas de dessiccation.

On remarquera qu'il s'agit de constituer un milieu nutritif faiblement azoté et cependant tel qu'il suffise, pendant des mois, à entretenir des êtres inaptes à fixer le carbone de l'acide carbonique de l'air; la chose est d'autant plus délicate que la connaissance des conditions propres à la vie de tels êtres est jusqu'ici peu avancée; c'est l'une des principales difficultés de ce genre d'expériences.

Celles-ci ont été effectuées dans des vases divers, tels que ballons et flacons, dont la capacité a varié de 6^{lit} à $0^{lit},5$. On introduisait dans ces ballons et flacons les mélanges nutritifs et on les stérilisait, en chauffant le tout dans une marmite de Papin, à 125°. Le col des ballons était

---

(1)

Eau	100^{gr}
Tartrate d'ammoniaque	2
Phosphate bipotassique	0,2
Sulfate de magnésie	0,04
Chlorure de sodium	0,02

obturé par un tampon de coton, qui se trouvait stérilisé simultanément. Quelques-uns des flacons étaient bouchés à l'émeri. Dans un certain nombre d'essais comparatifs, on a opéré avec des conserves recouvertes d'une glace, ou placées sous une cloche; conditions où la stérilisation à chaud serait superflue, le système n'étant pas exactement à l'abri de la rentrée des poussières de l'air.

L'ensemencement a été effectué avec les précautions connues.

Tous ces vases ont été disposés dans des étuves vitrées et maintenues à une température comprise entre 20° et 25°, pendant plusieurs mois; cette durée est certainement trop longue, la fixation de l'azote étant assez rapide; mais nous en avons reconnu la vitesse relative trop tard pour instituer des expériences plus courtes.

Enfin, dans chaque série d'essais, on a eu soin de prendre des vases témoins, renfermant les mêmes mélanges stérilisés, mais non ensemencés, et qui étaient soumis exactement aux mêmes conditions. Les variations de leur composition représentent à la fois les limites d'erreur et l'influence possible de l'atmosphère ambiante.

Dans le cas où les vases sont tout à fait clos, leurs dimensions doivent être telles, qu'il subsiste une proportion notable d'oxygène libre à la fin de l'expérience. Mais, si le col est simplement obturé par un tampon de ouate, le renouvellement lent de l'atmosphère intérieure suffit pour assurer cette condition.

Cependant il convient d'ajouter que les conditions d'oxydation ne doivent pas être trop actives, ainsi que j'en ai fait déjà la remarque (1). Si la couche ensemencée est trop mince, c'est-à-dire si le rapport entre l'oxygène de

(1) *Sur quelques conditions générales de la fixation de l'azote par la terre végétale* (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVI, p. 455).

l'air et la matière organique vivante est trop immédiat et considérable, les microrganismes efficaces sont détruits; ou, plus exactement, ils cessent de fixer l'azote.

En raison de ce fait, les ballons de 6^{lit} ont fourni, pour la plupart, des résultats nuls, quelques-uns même des pertes d'azote; tandis que les flacons et ballons de 1^{lit} et de 600^{cc} à 500^{cc} renfermant des mélanges identiques, et placés exactement dans les mêmes conditions, sauf l'épaisseur de la couche de matière intérieure, donnaient lieu à des fixations d'azote souvent très fortes. Un tel résultat est d'autant plus digne d'intérêt qu'il tend à exclure, dans le cas des vases non bouchés à l'émeri, l'hypothèse d'une absorption notable de composés azotés empruntés à l'atmosphère. Cette hypothèse, d'ailleurs, est exclue également par l'emploi des flacons bouchés à l'émeri et par les expériences de contrôle, faites simultanément sur les témoins non ensemencés.

Voici le Tableau des résultats observés.

PREMIÈRE SÉRIE. — *Bactéries du sol*. Étuve 20° à 25°. Décembre à Mars : 3 mois ½.

Nature du microrganisme.	Mélange nutritif.	Vases.	Azote initial.	Azote final.	Gain en centièmes de l'azote initial.
I. Bactéries du sol mélangées.	Acide humique.	Flacon de 1 lit bouché à l'émeri, stérilisé.	7,7	12,2	Gain 57 %.
»	»	Ballon de 6 lit stérilisé, fermé avec coton.	38,4	36,0	Perte légère.
»	Acide humique et kaolin.	Flacon de 1 lit bouché à l'émeri, stérilisé.	8,3	12,7	52 %.
»	»	Ballon de 6 lit stérilisé, fermé avec coton.	41,3	41,1	Nul.
»	Kaolin.	Flacon de 1 lit bouché, stérilisé.	7,9	19,7	150 %.
»	»	Ballon de 6 lit stérilisé, etc.	34,5	45,5	32 %.
II. Bactéries A.	Acide humique, kaolin, liquide Cohn.	Flacon de 1 lit bouché, stérilisé.	10,2	18,6	80 %.
»	»	Ballon de 600 cc stérilisé, fermé avec coton.	13,3	19,2	44 %.
III. Témoin non ensemencé.	»	»	13,0	14,0	Nul.
IV. Bactéries B.	»	Ballon de 6 lit stérilisé, etc.	42,3	47,0	Douteux ou négligeable.
»	»	Flacon de 1 lit bouché, stérilisé.	11,0	13,0	
»	Kaolin, sucre, acide humique.	Ballon de 600 cc fermé avec coton.	17,0	19,0	
V. Bactéries E.	Kaolin, acide humique, liquide Cohn.	Flacon de 1 lit stérilisé, etc.	10,7	18,6	74 %.
»	Kaolin, sucre, liquide Cohn.	Ballon de 600 cc stérilisé, etc.	13,8	18,9	37 %.
VI. Bactéries F.	Acide humique, kaolin, liquide Cohn.	Ballon de 6 lit stérilisé, etc.	42,9	44,0	Nul.
»	»	Flacon de 1 lit bouché, stérilisé.	11,0	13,0	
»	Kaolin, sucre, liquide Cohn.	Ballon de 600 cc stérilisé.	16,4	16,7	

Il résulte de ces expériences que le sol renferme certaines bactéries, qui déterminent la fixation de l'azote sur les matières organiques susceptibles de concourir à leur nutrition. Cette propriété est manifeste avec les bactéries mélangées, employées dans les premiers essais. Mais elle n'appartient pas à toutes indistinctement; car elle existe pour les bactéries A et E, tandis que les bactéries B et F n'ont fourni que des variations nulles, ou du même ordre de petitesse que le témoin.

Ces résultats ont été obtenus avec des liquides stérilisés et des cultures pures. Ils auraient été sans doute plus accusés, si la trop longue durée des essais et la dessiccation des matériaux n'avaient pas fini par amener la mort des bactéries.

DEUXIÈME SÉRIE. — *Bactéries des racines de Légumineuses (Lupin).*

On a écrasé avec de l'eau les racines de Lupin, pourvues des tubercules spécifiques, et l'on s'est servi de deux gouttes de cette eau pour ensemencer. Le milieu nutritif était formé d'acide humique, avec du liquide Cohn. Il a paru inutile de le stériliser, en raison du caractère de l'ensemencement actuel. L'expérience a duré du 1er décembre 1892 au 29 mars 1893, dans une étuve chauffée à 20°-25°.

	Azote			
	initial.	final.	Gain.	
Flacon d'un litre, bouché.........	10,6	15,9	50 %	Bactéries mortes à la fin,
Cristallisoir recouvert d'une plaque.	10,6	15,9	50 %	par dessiccation.

Il y a eu fixation d'azote, comme avec les bactéries A et E du sol.

TROISIÈME SÉRIE. — *Aspergillus niger*. Semence pure. Étuve 20°-25°.

	Mélange nutritif.	Vases.	Durée.	Azote		Gain en centièmes.	Poids final de la matière totale.	Remarques.
				initial.	final.			
I.	Liqueur Cohn, 1gr acide tartrique, non ensemencé.	Ballon de 600cc stérilisé fermé avec coton.	Un mois	24,9	24,4	Nul	»	Témoin.
II.	Liqueur Cohn, 1gr acide tartrique, ensemencé.	Ballon de 600cc stérilisé fermé avec coton.	»	24,9	31,3	26 %	0gr,465	»
		Cristallisoir sous une cloche posée sur plaque rodée.	»	27,1	32,9	22 %	»	»
III.	Liqueur Cohn, 1gr acide tartrique, ensemencé.	Idem.	»	27,1	37,1	37 %	0gr,406	»
III.	Liqueur Cohn, 1gr acide tartrique, ensemencé.	Cristallisoir sous cloche	»	27,1	32,1	18 %	»	Placé dans un champ électrique, sous l'influence continue d'un potentiel de 132v.
		Idem.	»	27,1	36,6	35 %	0gr,314	Idem

Dans deux de ces expériences (III), on a fait intervenir un champ électrique, dont l'influence sur le développement de l'*Aspergillus* n'a pas été sensible. L'*Aspergillus* s'est d'ailleurs bien développé et il a fructifié dans tous les essais. Il subsistait vivant, à la fin. A ce moment, les liqueurs renfermaient en outre des traces de mucorinées. On remarquera que l'acide tartrique, employé comme milieu nutritif, a été consommé, ou détruit, en proportion considérable.

Une autre série similaire a donné des résultats du même ordre, le témoin n'ayant pas non plus varié sensiblement et l'électricité n'ayant pas exercé d'influence spéciale. Les vases ensemencés ont produit cette fois des accroissements d'azote, qui se sont élevés jusqu'au triple de la dose initiale ; mais les cultures étaient moins pures, l'*Aspergillus* se trouvant mêlé à la fin avec une dose notable de moisissures (*Penicillium?*).

QUATRIÈME SÉRIE. — *Alternaria tenuis.*

	Mélange nutritif.	Vases.	Durée.	Azote initial.	Azote final.	Gain en centièmes.
I.	Kaolin, sucre, liqueur de Cohn, non ensemencé.	Ballon de 600^{cc} stérilisé, bouché avec du coton.	Du 1er déc. 1892 au 9 avril 1893.	11,3	13,0	Nul ou négligeable. Témoin.
II.	Kaolin, sucre, liqueur de Cohn.	Ballon de 600^{cc} stérilisé, etc.	»	18,1	26,9	49 %
	»	»	»	18,1	27,1	50 %
	»	»	»	18,1	24,7	36 %
III.	Autre mélange nutritif.	»	»	11,3	22,4	98 %

Le végétal s'est bien développé; culture pure.

CINQUIÈME SÉRIE.

Dans une autre série similaire, une moisissure analogue, jaunâtre, exempte de chlorophylle, constituée par un *Gymnoascus* [1], à l'état ascophore, et qui paraissait répondre à une culture pure, a été produite par un ensemencement exécuté à l'aide de quelques parcelles du sable argileux de la station de Chimie végétale de Meudon. En même temps, on a observé des fixations d'azote, s'élevant respectivement à 37, à 75 et à 143 centièmes, dans trois essais distincts; le détail en est exactement semblable à celui des expériences précédentes.

Ces expériences montrent qu'il existe des microrganismes, d'espèces fort diverses, exempts de chlorophylle, et aptes à fixer l'azote: spécialement certaines bactéries du sol. On remarquera que la nutrition de ces êtres ne paraît pas susceptible d'être entretenue par le carbone et l'hydrogène, résultant de la décomposition de l'acide carbonique et de l'eau atmosphériques; *elle est* dès lors *corrélative de la destruction de certains principes hydrocarbonés, tels que le sucre ou l'acide tartrique,* jouant en quelque sorte le rôle d'aliments pour les bactéries et microrganismes. C'est ce que montrent les pesées exécutées dans la troisième série d'expériences. En même temps que les microbes fixent l'azote, il faut qu'ils rencontrent dans le milieu où ils vivent des matières propres à les nourrir. Il paraît même utile que ces matières renferment déjà quelque peu de principes azotés, pour donner aux êtres inférieurs le minimum de vitalité indispensable à l'ab-

(1) D'après la détermination de M. Costantin.

sorption de l'azote libre. Mais, si ces principes azotés sont trop abondants, la bactérie vivra de préférence à leurs dépens : l'expérience prouve qu'elle est plus florissante dans les milieux riches en azote combiné que dans les milieux pauvres, où elle est obligée d'exécuter un travail spécial pour fixer l'azote libre. Cette condition a dû tendre à limiter la fixation de l'azote dans les expériences actuelles; car, dès que la dose d'azote est devenue suffisante, la bactérie doit continuer à vivre aux dépens des débris des générations antérieures. C'est sans doute une condition de ce genre qui a déterminé la limite de l'absorption de l'azote par certains sols, dans mes anciennes observations (1).

Dans tous les cas, le sol végétal, ou plus exactement les composés hydrocarbonés qu'il contient, s'épuiseraient plus ou moins rapidement, sous ces influences multiples, si les matières organiques nécessaires n'étaient pas régénérées par la végétation des plantes pourvues de chlorophylle. Les fixateurs d'azote et les fixateurs de carbone jouent dès lors un rôle complémentaire : soit qu'ils vivent d'une façon indépendante les uns des autres, soit qu'ils aient été associés par symbiose, comme il arrive pour les Légumineuses. En tout cas, le point de départ de la fixation de l'azote réside non dans les végétaux supérieurs, mais dans certains des microrganismes inférieurs qui peuplent la terre végétale.

Ce Mémoire a été lu à l'Académie le 24 avril 1893. Deux mois après, il a reçu une confirmation remarquable par un travail de M. Winogradsky, exécuté par une méthode analogue et avec des résultats non moins caractérisés. En effet, ce savant a obtenu un grand bacille qui dé-

(1) *Ann. de Chim. et de Phys.*, 6e série, t. XIV, p. 487.

termine la fixation de l'azote, même dans des milieux qui en étaient primitivement exempts, mais en produisant la destruction des principes hydrocarbonés qui lui servent d'aliments.

La doctrine de la fixation de l'azote élémentaire par les organismes inférieurs du sol, doctrine que j'ai introduite dans la science depuis huit années, se développe ainsi de plus en plus et la connaissance des mécanismes qui y président est chaque jour davantage approfondie.

CONTRIBUTION A L'ÉTUDE DE LA POLARISAT[illegible] NATURELLE;

PAR M. G. MOREAU.

INTRODUCTION.

Le phénomène de la dispersion rotatoire naturelle du quartz a été étudié déjà par bien des physiciens, tant au point de vue expérimental qu'au point de vue théorique.

Au point de vue expérimental, le travail le plus récent et en même temps le plus complet est celui de MM. Soret et Sarrazin (1). Leurs expériences donnent le pouvoir rotatoire du quartz pour vingt-neuf radiations comprises entre la raie A du rouge extrême et la raie Cd_{27} de l'ultra-violet. Ces mesures, faites avec une précision remarquable, fournissent un ensemble de nombres qu'on peut comparer aux résultats des nombreuses théories faites sur le sujet.

Ces théories présentent toutes un caractère commun. Les équations du mouvement vibratoire de l'éther du vide y sont modifiées de façon à obtenir des formules indiquant *à peu près* le phénomène, et ces modifications sont en général peu motivées.

L'approximation de ces théories est parfaitement naturelle.

Les propriétés optiques qu'il s'agit d'expliquer se présentent dans des corps cristallisés, c'est-à-dire dans des milieux à structure intime, inconnue dans ses détails, mais cependant soumise à des conditions de symétrie

(1) *Archives de Genève*, t. VIII, 1882.

parfaitement déterminées par les observations de Cristallographie. Comme d'ailleurs les travaux de M. Pasteur démontrent d'une façon précise que les propriétés optiques de ces cristaux sont déterminées par les caractères de symétrie qu'ils présentent, il est évident que l'on ne doit pas chercher l'explication du phénomène sans introduire avant tout, complètement et exactement, dans les équations d'une théorie, tous les caractères de symétrie des milieux où le phénomène a été observé.

Or, le défaut de toutes les théories actuelles, à l'exception cependant de celles de M. Boussinesq ([1]) et de M. Sarrau ([2]), est d'admettre *a priori* une constitution pour le cristal, constitution qui n'observe pas toujours complètement les conditions de symétrie, et d'en déduire naturellement des formules vérifiées imparfaitement par l'expérience. Telles sont les théories de Briot ([3]), Mallard ([4]) et Sohncke ([5]).

Le grand nombre d'hypothèses que Ketteler ([6]) et Lommel ([7]) admettent au début de leurs travaux les conduisent nécessairement à des équations incompatibles avec la symétrie cristalline. D'après eux, dans les solutions actives et les cristaux actifs du système cubique, il existerait un plan de symétrie parallèle à l'onde, ce qui n'est pas possible. En revanche, ils laissent absolument de côté les axes de symétrie de ces milieux.

Dans la théorie de M. Voigt ([8]), les hypothèses sont

([1]) Boussinesq, *Journal de Liouville*, t. XIII, p. 313; 1868.
([2]) Sarrau, *Journal de Liouville*, t. XII, p. 17, 1867, et t. XIII, p. 59, 1868.
([3]) Briot, *Essai sur la théorie de la lumière.*
([4]) Mallard, *Annales des Mines*, 1881.
([5]) Sohncke, *Mathématiques Ann.*, t. IX, 1876.
([6]) Ketteler, *Wiedem. Annalen*, t. XVI et LXXXVI, 1882.
([7]) Lommel, *Wiedem. Annalen*, t. XIV, 1881, et t. XV, 1882.
([8]) Voigt, *Wiedemann's Annalen*, t. XIX; 1883.

moins nombreuses; néanmoins les termes complémentaires des équations du vide, qui sont introduits ici comme possibilités mathématiques, sont encore incompatibles avec la symétrie. D'ailleurs, l'insuffisance de cette théorie tient aussi à ce fait que ces termes complémentaires, qui correspondent à des forces satisfaisant au principe de la conservation de l'énergie, ne sont pas *tous* indiqués par M. Voigt. Il y en a un qui lui a échappé et qui est d'une extrême importance parce qu'il est introduit nettement par l'expérience, comme nous le verrons.

Au lieu de partir, en effet, d'hypothèses toujours nombreuses pour expliquer mécaniquement le phénomène de la polarisation rotatoire, il semble très naturel d'essayer de déduire cette explication directement de l'expérience. On peut chercher une formule analytique basée sur des lois physiques parfaitement sûres et satisfaisant aux résultats expérimentaux de MM. Soret et Sarrazin. On peut essayer ensuite de déduire de cette formule des équations différentielles de caractère mécanique, satisfaisant exactement et complètement à toutes les conditions de symétrie, et chercher, enfin, les modèles mécaniques capables de fournir ces équations.

Mais, avant toute recherche de ce genre, une question se pose. Les résultats de MM. Soret et Sarrazin suffiront-ils pour dévoiler tous les termes importants des équations différentielles?

Or, les études de M. Mouton sur la dispersion du quartz, de Langley sur celle du sel gemme, de M. Carvallo sur celle du spath, ont nettement montré que des termes des formules de dispersion qui n'étaient pas indiqués par la partie visible et ultra-violette du spectre, prenaient une importance capitale dans l'infra-rouge. Par suite, dans un phénomène analogue, tel que la dispersion rotatoire, il est indispensable d'étudier l'infra-rouge.

C'est cette recherche que j'ai d'abord entreprise. Je l'ai étendue à la dispersion rotatoire magnétique, car tous les auteurs des théories indiquées au début ont étendu leur analyse à ce dernier phénomène. Il était évidemment intéressant de savoir si les deux phénomènes suivent les mêmes lois.

Le présent travail se divise donc en deux parties :

1° Une première Partie expérimentale où l'étude des deux phénomènes est faite par une même méthode;

2° Une deuxième Partie théorique où les résultats sont discutés.

Ils permettent d'établir pour le quartz des équations satisfaisant complètement au principe de la conservation de l'énergie et à toutes les conditions de symétrie. Ces équations, étendues à une direction inclinée sur l'axe ternaire de quartz, donnent tous les phénomènes observés en lumière convergente sur ce corps.

Après la découverte de Melloni et de Briot, de l'action du quartz sur les rayons calorifiques obscurs, les premiers physiciens qui s'occupèrent sérieusement de la question furent Desains et La Provostaye. Leurs premières expériences (1) démontrèrent nettement l'existence du phénomène ainsi que l'action du magnétisme sur les mêmes rayons.

Les véritables recherches quantitatives faites par les deux savants datent de 1866 pour les rayons calorifiques obscurs du spectre solaire et de 1877 pour ceux de la lampe Bourbouze.

L'appareil d'observation est le suivant :

Les rayons calorifiques du Soleil sont réfléchis par un héliostat et traversent successivement un polariseur, un quartz et un analyseur. Un prisme de flint les étale

(1) *Annales de Chimie et de Physique,* 3e série, t. XXVII et XXX.

ensuite en un spectre qu'on étudie avec une pile thermo-électrique. On note les effets calorifiques exercés sur la pile pour des azimuts rectangulaires de l'analyseur à 45° environ, de la position présumée de la vibration émergente du quartz. La rotation se trouvait déterminée, par la comparaison des deux effets calorifiques, suivant la loi de Malus, établie quelque temps avant ces expériences par Desains pour les rayons obscurs.

La pile thermo-électrique a été disposée dans des régions symétriques des couleurs du spectre visible par rapport au rouge extrême.

Voici les résultats obtenus pour 1mm de quartz.

Pour les rayons symétriques du :

Jaune.	Jaune verdâtre.	Vert bleuâtre.	Bleu.	Indigo.	Violet.
6°,8	6°	2°,9	2°,08	1°	0°,33

Ces nombres indiquent une décroissance très rapide du pouvoir rotatoire, beaucoup plus rapide que ne l'indique la loi de Briot. Malheureusement, ils ne se rapportent pas à des radiations bien connues et l'on ne peut guère en tirer une vérification théorique bien rigoureuse.

M. Hussel [1] a repris, en 1891, l'étude de la dispersion rotatoire du quartz par une méthode très ingénieuse indiquée par Lommel.

Considérons un parallélépipède rectangle formé par deux prismes droits en quartz accolés suivant les faces hypoténuses. Les arêtes du parallélépipède sont parallèles à l'axe de cristallisation du quartz auquel sont normales les bases. L'un des prismes est dextrogyre et l'autre lévogyre.

Si dans un plan moyen parallèle aux arêtes et également

(1) HUSSEL, *Wiedemann's Annalen*, t. XLIII, 1891.

distant de deux faces latérales opposées du parallélépipède, un rayon rectiligne se propage parallèlement à l'axe de cristallisation, la rotation éprouvée par la vibration de ce rayon sera nulle. Dans un plan parallèle au premier, mais distant de y, la rotation sera

$$g = \rho_0 \frac{2l}{h} y,$$

où

l est la longueur d'une arête,
h la hauteur du biprisme comptée normalement au plan moyen,
ρ_0 le pouvoir rotatoire de la radiation considérée.

Si donc on suppose que la vibration incidente soit dirigée normalement au plan moyen, à la sortie du biprisme, elle aura tourné d'un angle g. En la recevant sur un analyseur croisé avec le polariseur primitif, l'intensité du rayon émergent sera

$$I = \sin^2 g = \sin^2 \frac{2l}{h} \rho_0 y.$$

La face terminale du biprisme apparaîtra donc recouverte de franges obscures parallèles au plan moyen et dont les positions seront données par l'équation

$$\frac{2l}{h} \rho_0 y = n\pi.$$

La distance de deux franges consécutives sera

$$e = \frac{h}{2l} \frac{\pi}{\rho_0};$$

elle augmentera avec la longueur d'onde.

Si la lumière incidente est de la lumière blanche et qu'on la reçoive, après l'analyseur, sur un spectroscope

dont la fente sera orientée normalement aux franges, le spectre observé sera sillonné longitudinalement de franges plus resserrées dans le bleu que dans le rouge. En mesurant les distances e et e' de deux franges pour les longueurs d'onde λ et λ', les pouvoirs rotatoires correspondants satisferont à la relation

$$\frac{e}{e'} = \frac{\rho'_0}{\rho_0}.$$

Cette méthode a été employée pour le spectre visible et pour le spectre calorifique obscur du Soleil.

Pour la première région, les nombres obtenus sont en général supérieurs à ceux de MM. Soret et Sarrazin. La différence, presque toujours plus grande que l'erreur maxima indiquée par ces deux savants, s'accentue de plus en plus à mesure qu'on s'avance vers l'infra-rouge.

Pour la partie infra-rouge, M. Hussel a pris comme point de repère la raie A et a été jusqu'à la radiation 1^{μ} environ.

Il s'est servi de la méthode phosphorographique de Becquerel, en utilisant la propriété que possèdent les radiations rouges de détruire la fluorescence d'une substance fluorescente excitée par les radiations violettes. On peut photographier le spectre rendu ainsi visible et dans lequel on discerne, avec les franges, les raies infra-rouges solaires, et effectuer sur la photographie les mesures micrométriques nécessaires.

M. Hussel a étudié ainsi 5 raies d'absorption infra-rouges. Sa méthode repose, comme on le voit, sur la mesure des quantités e. Cette mesure semble difficile si l'on se reporte à la photographie donnée dans les *Annales de Wiedemann*. Les raies y semblent très larges et courbes. Elles sont noyées pour la plupart dans des groupes d'absorption très obscurs.

J'ai trouvé, par une méthode différente, des nombres un peu inférieurs à ceux de Hussel. La différence observée dans la partie visible entre les résultats de MM. Soret et Sarrazin et ceux de Hussel, différence qui s'accentue du côté du rouge, se retrouve dans l'infra-rouge et s'accentue dans le même sens par rapport à mes résultats.

J'arrive enfin aux expériences de M. Carvallo [1], qui sont de beaucoup plus soignées que les précédentes.

La méthode employée est celle de Desains. Les rayons lumineux d'une lampe Bourbouze passent dans un polarisateur avant de tomber sur la fente du collimateur. Ils traversent ensuite un quartz et un prisme de spath qui sert lui-même d'analyseur. Une lentille les reçoit et donne dans son plan focal un spectre qu'on étudie avec une pile thermo-électrique.

La dispersion du prisme de spath avait été étudiée dans un travail antérieur pour quatre radiations espacées dans le spectre infra-rouge de la lampe Bourbouze. Ces radiations correspondaient à des déviations connues par rapport à la raie du sodium au minimum de déviation; il était donc possible de disposer la pile sur une de ces radiations.

Pour une de ces radiations, la méthode d'observation était la suivante.

On déterminait approximativement la position de la vibration à la sortie du quartz, par l'observation des déviations de la pile pour des azimuts distants de 10° du polariseur. Le minimum de déviation correspondait à l'azimut d'extinction de la radiation. On notait ensuite les déviations pour des azimuts à 45° environ de la position approchée. Soient a et a' les moyennes correspondantes aux déviations observées dans des azimuts à 180°

[1] CARVALLO, *Annales de Chimie et de Physique*, 1892.

et u l'angle qui doit être ajouté à 45° pour avoir l'azimut véritable d'extinction, on a

$$\sin 2u = \frac{a - a'}{a + a'}.$$

M. Carvallo a opéré avec l'image ordinaire du prisme de spath. Elle lui a donné de meilleurs résultats que l'image extraordinaire trop faiblement dispersée.

Il a étudié diverses causes d'erreurs, en particulier celle qui provient de la largeur considérable de la pile ($1^{mm},6$) qu'il a dû employer, largeur nécessitée par la faible intensité du spectre.

Voici les résultats qu'il a obtenus :

λ.	ρ.
μ	°
2,14	1,63
1,77	2,35
1,45	3,48
1,08	6,16

A l'époque où ce Mémoire a paru, j'avais déjà commencé mes expériences depuis un an. Je possédais alors un plus grand nombre de résultats que M. Carvallo pour les premières régions du spectre. Mes nombres semblaient d'accord avec ceux de M. Carvallo. J'ai poursuivi mes recherches jusqu'à la fin du spectre solaire et j'ai constaté que cette concordance n'existait plus à mesure que la longueur d'onde croissait. Mes résultats semblent plutôt se rapprocher de ceux de Desains. Les causes de cette différence seront indiquées dans la suite du travail avec quelques objections relatives au Mémoire de M. Carvallo.

En résumé, on voit que le phénomène de dispersion rotatoire magnétique n'a pas été étudié quantitativement. Pour la dispersion rotatoire naturelle, des travaux plus sérieux ont été faits. Néanmoins les résultats obtenus,

peu nombreux d'ailleurs, sont, je crois, sujets à objections. C'est pourquoi j'ai repris l'étude complète des deux phénomènes en cherchant à me mettre à l'abri des causes d'erreurs les plus graves.

C'est cette étude qui fait l'objet des Chapitres suivants.

CHAPITRE PREMIER.

ÉTUDE EXPÉRIMENTALE DE LA DISPERSION ROTATOIRE NATURELLE DU QUARTZ DANS LE SPECTRE INFRA-ROUGE SOLAIRE.

Il se présentait immédiatement à l'esprit deux méthodes :

I. La méthode phosphorographique ;

II. La méthode d'exploration du spectre par la pile thermo-électrique ou le bolomètre de Langley.

1° La méthode phosphorographique consistait à recevoir, sur une substance phosphorescente, un spectre d'un réseau ou d'un prisme, dû à des rayons solaires qui ont traversé un polariseur, un quartz ou le corps soumis à l'action magnétique et un analyseur. Une bande d'extinction, variable avec la position de l'analyseur, aurait été photographiée à côté des bandes d'absorption. Des positions successives de cette bande sur différentes photographies, on aurait déduit les rotations relatives à des radiations de longueur d'onde connue.

Sous cette forme, la méthode m'a semblé peu commode. Outre les nombreuses difficultés de réglage et de comparaison des diverses photographies, elle présentait un inconvénient très grave. Le spectre infra-rouge solaire contient des groupes de raies d'absorption souvent très larges, surtout à partir de la radiation 1^{μ}. La bande d'extinction, elle-même très large, devait être photographiée bissectée par une raie d'absorption, afin d'opérer sur une

radiation connue. A cause des dimensions et de l'uniformité des groupes de raies, une telle coïncidence était impossible à établir. Elle n'aurait pu être produite avec succès que dans la partie très restreinte du spectre où les raies, peu larges, sont en petit nombre. Dans ces conditions, des mesures, forcément peu nombreuses, n'auraient donné aucune indication théorique bien nette.

Pour la dispersion rotatoire magnétique, l'application de cette méthode était impossible, à cause de la variation inévitable du courant magnétisant durant une pose toujours longue.

2° Comme instrument d'exploration, le bolomètre tel que l'indique Langley est parfait. Je dois avouer que je n'ai pu obtenir avec lui des résultats supérieurs à ceux de la pile thermo-électrique. J'attribue cet insuccès à deux raisons. En premier lieu, je n'ai pu me procurer des lames de platine des dimensions indiquées par Langley, et, en second lieu, la sensibilité du galvanomètre dont j'ai pu disposer n'a pas été suffisante.

Je me suis donc servi constamment de la pile thermo-électrique. En augmentant d'un côté la sensibilité du galvanomètre et de l'autre celle de la pile, c'est-à-dire en ne négligeant aucune des conditions d'isolement des soudures et des fils conducteurs, j'ai pu obtenir des résultats concordants.

Il s'agissait d'isoler dans la partie infra-rouge d'un spectre solaire une région très fine dont la longueur d'onde moyenne fût connue, d'en déterminer la rotation naturelle pour le quartz et la rotation magnétique pour une substance donnée.

La région étudiée était limitée par l'ouverture de la pile, ouverture qui n'a jamais dépassé $0^{mm},5$ et qui était déterminée systématiquement pour la plus grande précision dans chaque région du spectre. Puisqu'il était nécessaire d'avoir une ouverture finie pour la pile, on avait

tout intérêt à disperser le plus possible les radiations du spectre, sans trop affaiblir cependant leur action calorifique. Pour cette dernière raison, l'emploi du réseau comme appareil dispersif était à rejeter, car la chaleur se trouvait répartie sur plusieurs spectres et nécessairement très faible pour chacun d'eux. D'ailleurs l'empiètement des spectres les uns sur les autres était un très grand inconvénient.

Je me suis donc servi d'un prisme de flint très dense, absorbant peu les radiations infra-rouges et donnant en même temps un spectre très pur. Il est évident qu'en principe l'emploi d'un prisme très dispersif est indispensable, afin que la différence des longueurs d'onde des radiations extrêmes tombant sur la pile soit très petite. En fait, les expériences de M. Carvallo le montrent nettement. A la page 126 de son Mémoire, on voit qu'il a d'abord opéré sur le spectre extraordinaire d'un prisme de spath et ensuite sur le spectre ordinaire. Les nombres obtenus avec le premier spectre, moins étendu que le second, *ne sont pas aussi concordants* que ceux du deuxième.

Il faut dire que dans ce travail la largeur de l'ouverture de la pile a toujours été $1^{mm},6$ pour un spectre très peu étendu et avec une source si peu intense et si variable que la lampe Bourbouze.

La nécessité de connaître les longueurs d'onde moyennes des régions observées du spectre exigeait la connaissance exacte de la dispersion du prisme de flint pour la région infra-rouge. Cette dispersion a été étudiée par la méthode d'analyse de Fizeau et Foucault. Je vais indiquer rapidement ces recherches dont la marche diffère peu de celle de M. Mouton [1].

---

[1] *Annales de Chimie et de Physique*, 1879.

ÉTUDE DE LA DISPERSION INFRA-ROUGE DU PRISME DE FLINT.

On sait que si, entre un nicol polariseur et un analyseur, on introduit normalement aux rayons lumineux une lame de quartz taillée parallèlement à l'axe, la section principale de la lame cristalline étant à 45° des sections principales parallèles où croisées des nicols, on obtient dans un spectre formé par ces rayons lumineux des bandes alternativement brillantes et obscures. Si λ est la longueur d'onde correspondant au centre d'une frange obscure, e l'épaisseur de la lame et $n' - n$ la différence des indices extraordinaire et ordinaire du quartz correspondant à λ, on a

$$(n' - n)e = p\frac{\lambda}{2}$$

ou, si l'on pose $y = \frac{2(n' - n)}{\lambda}$,

$$p = ye.$$

p est un nombre entier impair si les sections des nicols sont parallèles et pair si elles sont perpendiculaires.

Considérons maintenant deux franges obscures du spectre visible, situées par exemple l'une dans le rouge, l'autre dans le bleu. Soient λ_1 et λ_2 les longueurs d'onde correspondant aux centres de ces franges et p_1 le numéro d'ordre de la frange du rouge; le numéro d'ordre de l'autre frange sera $p_1 + 2q$, q étant le nombre de franges comprises entre les radiations λ_1 et λ_2.

On aura

$$p_1 = y_1 e,$$
$$p_1 + 2q = y_2 e.$$

y_1 et y_2 sont les valeurs de la fonction y pour λ_1 et λ_2. On déduit

$$\frac{p_1}{p_1 + 2q} = \frac{y_1}{y_2}.$$

Si y_1 et y_2 sont connus, cette équation donnera p_1 (p_1 sera le nombre entier, pair si les sections des nicols sont croisées, impair si elles sont parallèles, le plus voisin de la racine de cette équation).

Connaissant p_1, nous aurons e par les relations

$$e = \frac{p_1}{y_1} \qquad \text{et} \qquad e = \frac{p_1 + 2q}{y_2}.$$

En opérant sur plusieurs couples de franges, nous pourrons avoir plusieurs valeurs de e.

Nous avons supposé connues pour toutes les radiations du spectre visible les quantités y. Or M. Macé de Lépinay [1] a déterminé très exactement les valeurs de y pour dix-huit radiations du spectre visible.

Il a d'ailleurs donné une formule empirique permettant de calculer ces quantités

$$10^3(n' - n) = 8,6925 + \frac{1,4585 \times 10^{-9}}{\lambda^2} - \frac{1,4291 \times 10^{-19}}{\lambda^4}.$$

L'erreur introduite par l'interpolation est au plus de $\frac{1}{6000}$ pour y. Cette erreur agira au plus sur le $\frac{1}{10}$ de micron de l'épaisseur e puisque p est connu exactement.

Cette méthode d'observation va nous servir pour la graduation de notre prisme de flint dans l'infra-rouge.

Soit, en effet, une lame de quartz mince parallèle à l'axe. Nous déterminons les longueurs d'onde des milieux des quelques franges qu'elle donne dans le spectre visible. La formule précédente nous donne les y correspondant à ces λ, d'où le numéro d'ordre de la dernière frange visible du côté du rouge, et l'épaisseur de la lame. Nous connaîtrons alors le nombre des franges possibles dans l'infra-rouge et les numéros d'ordre correspondants. Nous produisons ensuite ces franges dans le spectre du

(1) *Journal de Physique*, t. IV; 1885.

prisme de flint; nous déterminerons avec la pile thermo-électrique leur position par rapport à la raie du sodium au minimum de déviation. Si alors pour chaque frange nous connaissons la valeur de $n' - n$, nous aurons la longueur d'onde moyenne λ correspondant à une frange par la formule

$$\lambda = 2\frac{(n' - n)e}{p}.$$

Cette mesure nécessite donc deux séries de mesures préalables :

1° Une étude soignée de l'épaisseur des lames de quartz servant à la graduation.

2° Une recherche des valeurs $(n' - n)$ pour les régions explorées du spectre.

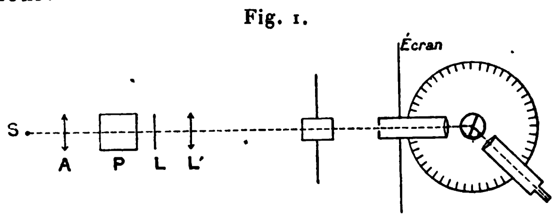
CHAPITRE II.

ÉTUDE DES LAMES DE QUARTZ.

Cinq lames de quartz m'ont servi pour ces recherches. Quatre ont été construites par M. Werlein sur mes indications, la cinquième appartenait déjà au laboratoire.

Voici l'appareil employé pour la détermination de leur épaisseur.

Fig. 1.



S et A constituent la source et la lentille d'une lampe de projections (lumière Drummond). Les rayons lumineux rendus parallèles traversent successivement :

1° Un prisme de Foucault P, supporté par un trépied à vis calantes et mobile autour d'un axe horizontal;

2° La lame de quartz L montée sur le système suivant.

Une plaque épaisse de cuivre, mobile autour de la verticale, présente en son centre une ouverture circulaire dans laquelle tourne une rondelle C mue par la vis V (*fig.* 2).

Fig. 2.

Dans cette rondelle s'engage à frottement doux une bonnette qui porte la lame de quartz. Une boucle de cuivre entoure la bonnette et se termine par une tige *l* qui est susceptible de se mouvoir en entraînant la bonnette entre les deux buttoirs *a* et *b*, à 45° l'un de l'autre.

Cette disposition nous permet d'obtenir un réglage complet de la lame par rapport au faisceau lumineux.

3° Une lentille achromatique L′ donnant une image de la lame sur la fente du goniomètre.

4° Un analyseur centré exactement dans une monture mue par une roue dentée au centre d'un cercle divisé.

5° Un goniomètre dont la fente ordinaire a été remplacée par une fente soignée à vis d'orientation, qui sert aux expériences de diffraction. On avait substitué au prisme ordinaire un réseau de Brunner et la lunette d'observation présentait un faible grossissement.

Le cercle divisé du goniomètre donnait exactement 0′,5 et les 15″ à l'estime.

Les conditions de réglage sont les suivantes :

1° Il faut disposer les sections principales des nicols exactement parallèles ou perpendiculaires et la section principale de lame à 45° des précédentes.

2° Le cercle gradué du goniomètre étant horizontal, la fente, le réticule doivent être rendus parallèles à une direction verticale.

On satisfait à ces conditions de la façon suivante : La lunette est d'abord réglée sur l'infini. Avec cette lunette on dispose la fente dans le plan focal du collimateur. L'horizontalité d'un des fils du réticule était obtenue par la condition de suivre un point donné de la fente, un grain de poussière par exemple, quand on déplaçait la lunette, ou la verticalité en visant un fil à plomb à fil très fin.

L'orientation de la fente était réglée d'après celle du réticule.

On disposait convenablement le système polarisant de la façon suivante : La lame de quartz est enlevée et l'on amène les deux nicols à l'extinction en visant la fente avec la lunette. On interpose ensuite la lame normalement aux rayons lumineux, en faisant coïncider les faisceaux incident et réfléchi. Au moyen de la vis V (*fig.* 2), on fait tourner la rondelle C jusqu'à rétablissement de l'extinction. La section principale de la lame se trouve alors être parallèle à l'une des sections des nicols.

On amène ensuite la tige *l* contre le butoir *b*, en laissant la rondelle et la bonnette fixes. On l'amène ensuite contre le butoir *a* en entraînant avec elle la bonnette porte-lame. La section principale de la lame se trouve alors à 45° de celles des nicols.

Quant au réseau, il était fixé sur la plate-forme avec un peu de cire molle. On disposait ensuite dans la flamme du sel fondu et l'on réglait le réseau de façon que les raies du sodium des divers spectres soient parallèles au fil vertical du réticule et que leurs milieux coïncident toujours avec le point de croisement des fils du réticule. Ces conditions remplies, on est sûr que le réseau est normal à la plate-forme sur laquelle il repose et que ses traits sont pa-

rallèles à la fente. On s'assurait d'ailleurs que, dans sa position au minimum de déviation, la raie de chaque spectre remplissait les conditions indiquées.

Dans l'observation des franges de Fizeau et Foucault qui se produisent dans le premier spectre de droite et celui de gauche, j'ai tenu compte des remarques indiquées par M. Gernez [1].

Dans aucun cas la partie la plus obscure de la bande n'est au milieu. A cause de la différence des actions lumineuses des radiations situées de part et d'autre de la véritable radiation qui satisfait à l'équation de Fizeau, il est certain que la partie la plus obscure semblera rejetée du côté de l'extrémité du spectre la plus proche. D'où nécessité d'augmenter la largeur de la fente et même de concentrer sur elle la lumière avec une lentille cylindrique afin de noyer les bords de la bande dans des flots de lumière et de dessiner plus nettement la partie intéressante.

En outre, pour les franges des extrémités du spectre, comme l'intensité des dernières radiations rouges et violettes est très faible vis-à-vis du jaune, pour que l'œil ne soit pas ébloui par cette dernière radiation intense et puisse voir nettement la bande sur le fond sombre qui l'environne, on supprimait les radiations gênantes au moyen d'écrans disposés entre le réseau et la lunette.

D'ailleurs, pour annuler complètement les erreurs provenant de ce fait, on a eu soin de faire pour chaque bande deux mesures, une en allant du violet jusqu'au rouge et l'autre en sens contraire.

D'après ce qui précède, on voit comment s'effectuent les observations.

L'appareil réglé, on commençait par diminuer la largeur de la fente. On disposait du sel fondu dans la flamme de la source. On amenait le réticule de la lunette sur la

---

[1] *Annales de l'École Normale*, t. I, p. 12 et 13; 1864.

raie du sodium du premier spectre de gauche, raie qu'on mettait au minimum de déviation en tournant lentement la plate-forme du réseau. On notait la division correspondante du cercle. On passait de là, sans toucher au réseau, à la première frange de gauche après avoir élargi la fente pour le maximum de netteté. On opérait de même pour les autres franges. Après la dernière, on continuait à déplacer un peu la lunette vers la gauche et l'on revenait sur ses pas en refaisant les mêmes observations. On notait ensuite la position de la fente et l'on effectuait sur le premier spectre de droite la même série de mesures.

Cette opération répétée plusieurs fois a donné pour chaque lame :

1° La déviation moyenne du milieu de chaque frange par rapport à la raie du sodium au minimum de déviation;

2° La déviation minimum du sodium d'où la constante du réseau.

La longueur d'onde du milieu de chaque frange était donnée par la formule

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{2} + \frac{a+b}{m} \sin\left(\delta + \frac{\delta_0}{2}\right),$$

où

λ_0 longueur d'onde du sodium est prise égale à $0^{\mu},5892$,
$a+b$ la somme d'un intervalle vide et d'un intervalle plein du réseau,
m le numéro d'ordre du spectre,
δ_0 la déviation minima de la raie du sodium,
δ la déviation du milieu de la frange par rapport à la raie du sodium au minimum de déviation.

Dans le cas où $\delta = 0$, on a

$$\frac{\lambda_0}{2} = (a+b) \sin \frac{\delta_0}{2}$$

pour le premier spectre; on en déduit $(a+b)$.

Pour le même spectre, la longueur d'onde d'une bande sera donnée par la formule

$$\lambda = \frac{\lambda_0}{2} + (a+b)\sin\left(\delta + \frac{\delta_0}{2}\right).$$

Voici un exemple des observations faites.

Lame A de Werlein. — Sections des nicols parallèles.

Deux bandes obscures : une dans le vert, une autre dans le violet.

Sodium au minimum.	Bande du vert.	Bande du violet.	Fente.	Bande du violet.	Bande du vert.	Sodium au minimum.
301°.35'.45"	302°.10'.45"	303°.11'.15"	308°.22'.15"	313°.31'.45"	314°.32'. "	315°. 7'.15"
301.36.15	302.10.45	303.11.30		313.32.45	314.32.30	315. 7.30
301.35.45	302.10.30	303.10.45	308.21.45	312.31.15	314.32.15	315. 7. 30
301.35.45	302.11.	303.11.15		313.32.45	314.33.15	315. 7.45
301.35.45	302.10.45	303.10.30	308.21.30	312.32.15	314.32.45	315. 7.30
301.35.30	302.10.45	303.11.00		313.32.	314.32.00	315. 7.00

Dans chaque colonne, sont séparés par des lignes en blanc les couples d'observations faits sur chaque bande, dans l'ordre indiqué plus haut. Les positions de la fente étaient naturellement prises entre les observations pour chaque spectre.

On déduit du Tableau précédent les moyennes suivantes :

6°46' 8"   34'57"   1°35'25"   1°35'17"   35'00"   6°45'35"

D'où, comme moyennes des douze observations, les nombres suivants :

Déviation du sodium...........	6°.45'.51"
Déviation de la bande du vert...	34.58
Déviation de la bande du violet..	1.35.21

Des observations analogues ont été faites avec les sections des nicols croisées. On a eu avec la lame A deux

franges obscures, l'une à la limite du violet du côté du jaune, l'autre dans l'orangé.

Voici les moyennes des seize observations faites sur chaque bande :

Déviation minima du sodium..........		6°.45'.31"
Déviation de la bande du jaune.........	+	9.27
Déviation de la bande du violet........	—	1. 6.42

La moyenne des observations faites pour la raie du sodium sur les lames A_W et II_L (1) a été de

$$6°45'28''.$$

La moyenne des observations faites sur les lames I_W, II_W, IV_W a été de

$$6°45'16''.$$

La moyenne de toutes les observations a été de

$$6°45'20''.$$

De ce dernier nombre on déduit

$$a + b = 4^{\mu},999 \quad \text{à} \quad 0,002 \text{ près.}$$

On a pris pour le calcul $\lambda_0 = 0^{\mu},5892$, moyenne des longueurs d'onde des deux raies du sodium.

Au moyen de cette quantité, il nous est facile de déterminer les longueurs d'onde correspondant au milieu de chaque raie.

I. *Lame* A. — *Sections des nicols parallèles.*

Première bande (vert)..... $\lambda'_1 = 0^{\mu},5385$
Deuxième bande (violet).. $\lambda'_2 = 0^{\mu},4507$

Sections croisées.

Première bande (orangé).. $\lambda_1 = 0^{\mu},6023$
Deuxième bande (violet).. $\lambda_2 = 0^{\mu},4924$

(1) Dans la désignation des lames, les indices W et L indiquent la provenance (W Werlein; L laboratoire).

Les valeurs de y correspondant à ces longueurs d'onde et calculées par la formule de M. Macé de Lépinay sont :

λ_1	$y_1 = 301,64$
λ_2	$y_2 = 376,51$
λ'_1	$y'_1 = 340,88$
λ'_2	$y'_2 = 416,00$

Des deux premières valeurs de y, on déduit

$$\frac{p}{p+2} = \frac{301,64}{376,51},$$

d'où

$$p = 8,05,$$

on prendra

$$p = 8$$

pour numéro d'ordre de la dernière bande visible λ_1. Avec les deux autres, on a

$$\frac{p}{p+2} = \frac{340,88}{416,00},$$

d'où

$$p = 9,07.$$

On prend $p = 9$ comme numéro d'ordre de la dernière bande visible correspondant à λ'_1.

Les épaisseurs de la lame déduites de ces observations sont :

1°..........	$8 = e \times 301,64$	d'où	$e = 265^{\mu},2$
2°..........	$10 = e \times 376,51$	»	$e = 265,5$
3°..........	$9 = e \times 340,88$	»	$e = 264$
4°..........	$11 = e \times 476$	»	$e = 264,8$

d'où la moyenne 265^{μ} pour l'épaisseur de la lame cristalline A. On peut admettre qu'elle est connue à $\frac{1}{2}$ μ près.

Des observations précédentes, on déduit les numéros d'ordre des franges produites par A dans l'infra-rouge.

1° *Sections parallèles.*

Le numéro d'ordre de la dernière frange visible étant 9,

les franges correspondantes de l'infra-rouge auront pour numéros les nombres

7,5,3,1.

2° *Sections croisées.*

Le numéro de la dernière bande étant 8, les numéros des franges de l'infra-rouge seront

6,4,2.

Au moyen de ces nombres, nous déduisons les valeurs correspondantes des y au moyen de la relation

$$p = y . 265^{\mu},$$

et de là λ quand nous connaîtrons $n' - n$.

J'ai développé les calculs correspondant à une lame. Je n'indique que les résultats relatifs à toutes les autres dans le Tableau qui suit.

Lame.	Position des nicols.	Bandes obscures du spectre visible.	N^{os} d'ordre des bandes.	Épaisseur déduite pour la lame.	N^{os} d'ordre des bandes possibles dans l'infra-rouge.
Aw...	S. parallèles	$\lambda = 0^{\mu},5385$	9	265^{μ}	7, 5, 3, 1
		$\lambda = 0,4507$	11		
	S. croisées	$\lambda = 0,6023$	8		6, 4, 2
		$\lambda = 0,4924$	10		
II$_L$...	S. parallèles	$\lambda = 0,5139$	5	141,5	3, 1
	S. croisées	$\lambda = 0,6380$	4		2
		$\lambda = 0,4445$	6		
Iw...	S. parallèles	$\lambda = 0,6273$	7	242,7	5, 3, 1
		$\lambda = 0,4995$	9		
	S. croisées	$\lambda = 0,5512$	8		6, 4, 2
		$\lambda = 0,4517$	10		
IIw...	S. parallèles	$\lambda = 0,5982$	3	98	1
	S. croisées	$\lambda = 0,4593$	4		2
IVw...	S. parallèles	$\lambda = 0,4748$	5	127	3, 1
	S. croisées	$\lambda = 0,5786$	4		2

CHAPITRE III.

RECHERCHES DES VALEURS DE $n' - n$, POUR LES FRANGES.

On a vu que la connaissance des valeurs exactes de $n' - n$, différence entre les indices extraordinaire et ordinaire du quartz pour les régions étudiées du spectre infra-rouge, était absolument nécessaire à la détermination des longueurs d'onde de ces régions. Cette différence n'est bien connue que pour le spectre visible, grâce aux travaux de M. Macé de Lépinay [1].

Pour la partie infra-rouge, je n'avais à ma disposition que les nombres donnés par M. Mouton, dans le Mémoire dont j'ai déjà parlé. Ces nombres se rapportent à quatre radiations espacées tout le long du spectre d'une lampe Bourbouze, c'est-à-dire dans un intervalle de $0^{\mu},7$ à $2^{\mu},2$.

Pour les bandes définies par les lames de quartz, les valeurs de $n' - n$ sont inconnues. J'aurais pu, il est vrai, me servir des formules calculées par M. Carvallo [2], pour la dispersion des indices du quartz tout le long du spectre, mais je n'aurais eu aucune idée du degré d'approximation des nombres calculés, car ces formules concordent surtout pour le spectre visible. La différence entre les nombres exacts et les nombres calculés aurait eu une influence considérable sur les longueurs d'onde déduites.

J'ai donc préféré chercher directement les quantités $n' - n$ en étudiant la dispersion ordinaire et extraordinaire du quartz.

Le principe de la méthode est le suivant : on détermine, au moyen de la pile thermo-électrique, la position

---

(1) *Loc. cit.*

(2) Thèse, Gauthier-Villars.

d'une frange donnée par une des lames de quartz. Si δ est la déviation du milieu de cette frange par rapport à la raie du sodium au minimum de déviation, on a l'indice correspondant au moyen des deux formules (1)

$$(1)\qquad \left\{\begin{aligned} &\sin(A - r) = \frac{\sin\dfrac{A+D}{2}}{n}, \\ &\sin\left(\frac{A+D}{2} - \delta\right) = n \sin r, \end{aligned}\right.$$

A, angle réfringent du prisme;
D, déviation minima de la raie du sodium;
r, l'angle formé par le rayon réfracté à l'intérieur du prisme avec la normale à la face d'émergence;
n, l'indice de la radiation considérée.

La valeur de A a été déterminée par une mesure directe; celle de D peut être calculée au moyen des indices du quartz. Elle a d'ailleurs été aussi mesurée directement.

Les résultats de ces mesures seront indiqués à la fin du Chapitre, à propos des calculs relatifs aux indices de l'infra-rouge.

La détermination de δ a été faite avec l'appareil suivant :

Les rayons solaires réfléchis par un héliostat pénétraient par une ouverture de 10^{cm} de diamètre dans une chambre obscure et traversaient successivement :

1° Un polariseur de Foucault à ouverture diaphragmée, afin de n'utiliser que la partie centrale fournissant un faisceau parfaitement polarisé dans un seul plan.

Avec l'analyseur employé, l'extinction des rayons du soleil était complète.

2° La lame de quartz parallèle à l'axe, montée sur le support indiqué précédemment.

3° Une lentille cylindrique dont le foyer rectiligne

coïncidait avec une fente susceptible de trois mouvements d'orientation (mouvement vertical et mouvements de rotation autour de deux axes horizontaux perpendiculaires).

4° Un nicol analyseur centré sur un cercle divisé, mû par une roue dentée, devant un vernier fixe. Le cercle et le vernier donnent la minute.

5° Une lentille achromatique formant avec la fente un collimateur.

6° Un prisme de quartz parallèle à l'axe, reposant sur une plate-forme à trois vis calantes, disposée au centre d'un cercle divisé horizontal, garni d'un vernier donnant la $\frac{1}{2}$ minute et à l'estime les 15 secondes.

7° Une lentille objective achromatique, qui faisait converger les rayons lumineux sortis du prisme sur les soudures d'une pile thermo-électrique.

La pile thermo-électrique P (*fig.* 4) était calée à l'aide de blocs de liège isolants dans l'intérieur d'une petite boîte B munie d'une ouverture parallèle aux soudures de la pile. Deux autres petites ouvertures livraient passage aux bornes p et p' de la pile.

Cette boîte B était placée dans une autre boîte A de 25^{cm} de longueur sur 15^{cm} de largeur et de hauteur. Elle reposait par l'intermédiaire d'une plaque de paraffine et de papier paraffiné dans une cavité creusée dans la paroi inférieure de la boîte A.

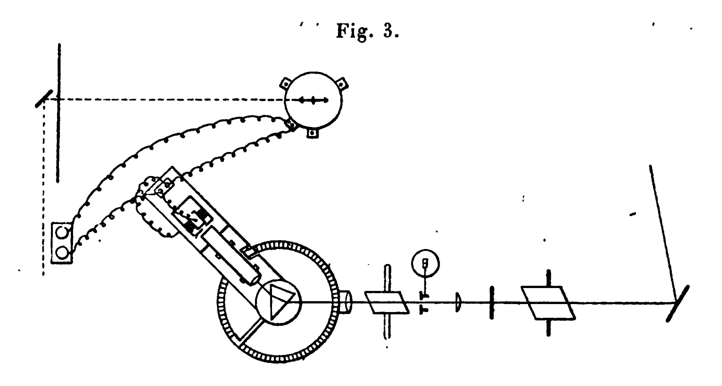
D'un côté, cette face inférieure était prolongée par une plate-forme, qui venait s'attacher à l'alidade portant le vernier du cercle divisé. De l'autre côté, elle était garnie d'une plaque en bois c, à faces planes et parallèles, qui glissait sur une autre plaque semblable montée sur un support à crémaillère.

Sur la plate-forme se trouvaient deux colliers demi-circulaires portant un tube dont une partie postérieure mobile pénétrait dans la grande boîte et venait s'appli-

quer sur l'ouverture de la boîte B, tandis que la partie antérieure fixe soutenait la lentille objective à une petite distance de l'enceinte du prisme.

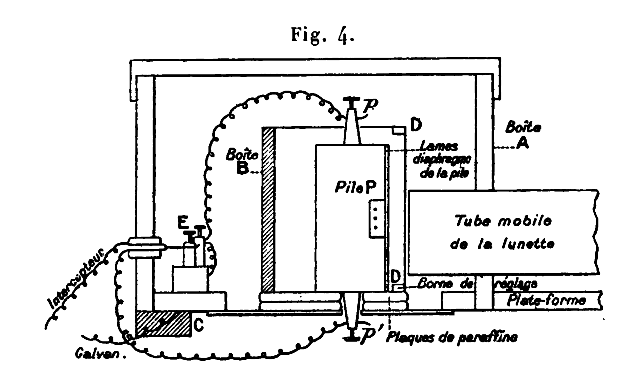
Les *fig.* 3 et 4 éclaireront la description précédente.

Fig. 3.



Il est important de remarquer que l'appareil, à partir du prisme, est complètement fermé. Par suite, la pile

Fig. 4.



ne subira certainement pas d'autre influence que celle des rayons solaires qui traverseront le prisme.

La pile P était une pile linéaire à soudures bismuth-antimoine, dont l'isolement intérieur avait été soigneu-

sement vérifié. Les soudures ont été diaphragmées par deux lames à bords parallèles collées en avant ([1]).

Enfin à la partie inférieure et à la partie supérieure de B, entre la pile et la paroi voisine, on avait placé deux lames D, ne laissant entre elles et les plaques diaphragmes qu'un petit intervalle où l'on pouvait disposer une feuille de carton qui servait pour le réglage.

Des deux pôles de la pile partaient deux fils de cuivre, qui venaient se fixer sur deux bornes isolées E, disposées l'une à côté de l'autre, derrière B dans A. Ces deux bornes assuraient la fixité de la pile. De ces deux bornes partaient les fils réunissant la pile au galvanomètre. L'un d'eux passait par un interrupteur à mercure placé près du galvanomètre.

Je tiens à faire remarquer que, dans le parcours de la pile au galvanomètre, toutes les soudures et interruptions de circuit étaient faites de façon à éviter les courants thermo-électriques étrangers aux soudures Bi et Sb. Les deux seules soudures isolées étaient celles des bornes p et p' de la pile. On verra que les courants thermo-électriques, dus aux défauts d'homogénéité du circuit en ces points, disparaissent dans les méthodes d'observation.

Le galvanomètre était un Nobili à très faible résistance. Le système astatique était muni d'un miroir con-

([1]) J'ai essayé des piles au fer-cuivre formées de fils de $\frac{1}{2}$ millimètre de diamètre disposés dans des blocs de paraffine. Ces fils étaient maintenus séparés par des cartes de bristol percées de trous, et noyées elles-mêmes dans la paraffine. J'avais ainsi l'avantage d'un isolement absolument parfait, mais il était difficile d'avoir une file bien rectiligne de soudures, qu'on ne pouvait d'ailleurs diaphragmer d'une façon parfaite. Bien qu'on ait pu disposer sur une longueur donnée plus de couples fer-cuivre que de couples bismuth-antimoine de l'autre pile, j'ai constaté que la sensibilité de la seconde était bien supérieure à celle de la première. Je me suis donc servi uniquement de la pile bismuth-antimoine.

cave qui permettait d'observer les déviations sur une échelle Carpentier divisée en millimètres. Afin d'augmenter la sensibilité, on avait détruit l'action terrestre par un champ secondaire constitué par deux aimants disposés au-dessous et latéralement par rapport au galvanomètre.

Le galvanomètre était placé sur un solide trépied isolé des autres instruments. Ce trépied reposait sur le sol par l'intermédiaire de tampons de feutre; le galvanomètre lui-même était supporté par des plaques de caoutchouc, afin d'éviter les trépidations assez sensibles du sol.

RÉGLAGE DES DIFFÉRENTES PIÈCES DE L'APPAREIL ET MÉTHODE D'OBSERVATION.

On avait à déterminer la partie obscure d'une frange dans le spectre infra-rouge. De la déviation de cette frange par rapport au minimum de déviation de la raie du sodium, on déduisait l'indice de réfraction moyen de la bande observée.

La première chose à faire était de calculer *a priori* la région dans laquelle devait se trouver la bande.

Reprenons l'équation

$$n' - n = \frac{p}{2e}\lambda.$$

C'est l'équation d'une droite dans un système de coordonnées rectangulaires où $n' - n$ serait l'ordonnée et λ l'abscisse. Le coefficient angulaire est $\frac{p}{2e}$.

Si donc on a construit une fois pour toutes, au moyen des nombres de M. Mouton, la courbe représentative des variations de $n' - n$ en fonction de λ, il suffira, pour déterminer à peu près la valeur de λ correspondant à une frange, de mener par l'origine la droite de coefficient angulaire $\frac{p}{2e}$. L'abscisse du point d'intersection de cette droite

et de la courbe sera la quantité cherchée. Ayant λ, n et n' s'en déduisaient par la formule de M. Mouton, d'où les déviations correspondantes par les formules I.

C'était dans la région entourant une des positions ainsi calculées qu'on devait placer la pile.

Supposons alors qu'il s'agisse d'une frange correspondante aux sections des nicols parallèles. On notait la déviation a du galvanomètre quand la lame avait sa section principale parallèle à celles des nicols, ensuite la déviation b quand la section principale de la lame était à 45° de la position précédente. On déterminait la valeur du rapport $\frac{b}{a}$ pour différentes positions de la pile dans la région considérée : c'est le minimum du rapport qui donnait la position de la frange.

Pour déterminer exactement la position de ce minimum, on construisait, par rapport à deux axes de coordonnées rectangulaires (en abscisses les déviations, en ordonnées les rapports), la courbe la plus probable passant par les points correspondant aux azimuts observés. Le point le plus rapproché de l'axe des déviations donnait le minimum du rapport et l'azimut de la frange.

En principe, des deux côtés de ce minimum, les deux branches de la courbe sont des sinusoïdes. Seulement du côté de la partie extrême de l'infra-rouge, puisque les franges s'écartent de plus en plus de ce côté, la branche de la courbe s'éloignera moins rapidement de l'axe des x. De sorte que, pour avoir le minimum du rapport, il faudra construire le diamètre des cordes parallèles à Ox. Il est facile de s'assurer, à l'inspection générale des courbes, que ce diamètre diffère très peu d'une droite parallèle à Oy. Par suite, dans la partie la plus voisine du minimum, on pourra considérer la courbe comme rigoureusement symétrique par rapport à l'ordonnée du point le plus bas et se servir de cette symétrie pour déterminer la

position exacte du minimum. Nous verrons que cette remarque, appliquée aux différents points observés d'une même courbe, nous a toujours donné des positions voisines pour le minimum. Les différences ne peuvent être mises que sur le compte des erreurs d'observation et non sur le défaut de symétrie de la courbe.

Remarquons enfin que la détermination du rapport précédent nous a permis d'éviter toute confusion de la bande avec les raies d'absorption (1).

Comme on le voit, la méthode consiste dans la comparaison des valeurs du rapport $\frac{b}{a}$ pour différentes positions de la pile. Il fallait donc que la variation de ce rapport ne soit due qu'à la position de la pile dans le spectre. Or deux causes d'erreurs pouvaient intervenir :

1° La variation inévitable de l'intensité solaire et le déréglage de l'héliostat. L'action pouvait s'en faire sentir dans l'observation des quantités a et b relatives à un même rapport et différencier notablement des rapports véritables des rapports observés. On ne pouvait remédier à cet inconvénient qu'en faisant rapidement les observations croisées a, b, a, ... et les répétant plusieurs fois.

2° Il fallait que, dans une même région, la pile n'introduisît pas par elle-même des erreurs dans les quantités a et b, c'est-à-dire que les *mêmes* soudures de la pile devaient toujours servir dans la région étudiée. Rien n'était, en effet, moins certain que l'équivalence de toutes les soudures et l'on était obligé, à cause de l'imperfection des faces du prisme, de diminuer notablement la largeur du faisceau, et, par suite, de n'utiliser qu'une portion de la pile.

Cette dernière condition était remplie en ayant un

---

(1) FIZEAU, *Annales de Chimie et de Physique*, 5e série, t. XV, p. 381.

spectre pur d'orientation bien définie suivant laquelle devait se déplacer l'alidade portant la pile dont les soudures restaient parallèles à la direction des arêtes du prisme.

Comme, d'ailleurs, l'indice de réfraction dépend de la mesure d'une déviation, il était nécessaire de bien connaître la position initiale de la pile, c'est-à-dire que les soudures fussent parfaitement réglées au départ sur la raie du sodium au minimum de déviation.

Il fallait donc que :

1° Dans la partie infra-rouge, l'alidade tourne constamment dans un plan normal au pied du cercle divisé.

2° Le spectre soit développé parallèlement au plan horizontal du limbe.

3° Les soudures de la pile soient au départ parallèles à la raie du sodium.

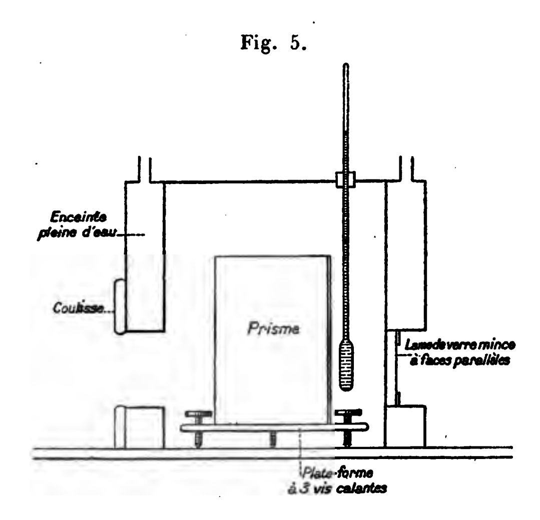
Le cercle divisé a été étudié dans ses différentes parties. A la place de la plate-forme à vis calantes, on a disposé, sur la partie centrale du cercle, un miroir. On faisait en sorte que le miroir fût entraîné par l'alidade de la pile et l'on suivait, dans le champ d'une lunette, l'image d'un point fixe par rapport au miroir. On a choisi la région pour laquelle le déplacement du point, par rapport au réticule, était le plus faible. C'est dans cette région qu'on a développé le spectre.

La seconde condition était obtenue en réglant les arêtes du prisme parallèles à la fente et perpendiculaires au plan du cercle divisé. Cette partie du réglage était obtenue par les méthodes ordinaires. Le prisme était entouré ensuite d'une double enveloppe remplie d'eau. On avait de cette façon, autour de lui, une température sensiblement constante donnée par deux thermomètres au $\frac{1}{10}$ de degré disposés tout près du prisme.

Enfin cette enveloppe (*fig.* 5) était fermée en avant par une glace mince à faces parallèles, sur laquelle on pouvait disposer des lames de carton diaphragmant le

faisceau lumineux. Naturellement l'enveloppe était placée de telle façon que le faisceau réfléchi par la lame de verre coïncidait avec le faisceau incident. Le faisceau sortait de l'enceinte par une ouverture, dont la partie inutile était fermée par une coulisse mobile.

Fig. 5.



Le réglage des soudures de la pile s'effectuait de la façon suivante :

Une feuille de carton était placée comme nous l'avons vu plus haut sur les plaques diaphragmant la pile. Sur cette feuille, on avait tracé un trait rectiligne noir, en face du milieu des soudures de la pile. Par un léger déplacement du tube portant la lentille objective, on amenait cette feuille dans le plan focal de cette lentille, en observant l'image de la fente éclairée par un brûleur à sodium. En déplaçant alors simultanément l'alidade de la pile et celle du prisme, on pouvait disposer le prisme au minimum de déviation pour la raie du sodium. En faisant ensuite tourner légèrement la pile autour d'un axe horizontal, tantôt dans un sens ou dans un autre, on pouvait amener le trait noir parallèle à l'image de la fente, et

enfin, par un dernier déplacement de la pile, exactement au milieu de cette image. Naturellement cette opération, assez délicate, était répétée plusieurs fois et ce n'est qu'au bout d'un certain nombre de tâtonnements qu'on pouvait avoir, pour les azimuts lus sur le cercle divisé, des nombres différant au plus d'une demi-minute. C'est, à mon avis, la partie la plus difficile de toute l'expérience. Il suffisait ensuite de déplacer le tube à objectif d'une quantité égale à la distance du trait noir aux soudures pour placer les soudures dans le plan focal de l'objectif.

SENSIBILITÉ DE L'APPAREIL RÉGLÉ.

L'appareil étant réglé, il était nécessaire de déterminer la sensibilité maxima dont on pouvait disposer pour une région déterminée du spectre. Cette connaissance était indispensable pour l'approximation des résultats. Comme les recherches avaient d'autant plus de netteté au point de vue théorique, que les régions étudiées étaient d'autant moins larges, il fallait chercher la largeur minima à donner à la pile pour que les déviations observées dans deux positions très rapprochées de la pile soient nettement différentes.

On avait une limite maxima de l'ouverture de la pile dans la largeur de la fente, car l'image fournie dans le plan focal de l'objectif par le système n'était guère plus grande que la fente, étant donné que les distances focales du collimateur et de l'objectif étaient sensiblement égales. La limite minima dépendant essentiellement de la pile et du galvanomètre, c'était à l'expérience seule de l'indiquer.

Cependant voyons ce que l'on peut conclure *a priori* sur les dimensions d'une frange dans l'infra-rouge et sur les dimensions relatives de la pile dans les conditions de sensibilité maxima.

On sait qu'on a d'une façon générale

$$p\frac{\lambda}{2} = (n' - n)e,$$

où

p pair............. sections des nicols croisées.
p impair........... » parallèles.

1° p pair. Considérons deux franges obscures consécutives

$$\begin{array}{lll} p_1 + 2, & \lambda_1, & n'_1 - n_1, \\ p_1, & \lambda_2, & n'_2 - n_2. \end{array}$$

On a

$$\frac{(p_1 + 2)\lambda_1}{p_1\lambda_2} = \frac{n'_1 - n_1}{n'_2 - n_2},$$

d'où

$$\lambda_2 = \frac{p_1 + 2}{p_1}\,\frac{n'_2 - n_2}{n'_1 - n_1}\lambda_1;$$

comme

$$\frac{n'_2 - n_2}{n'_1 - n_1} < 1,$$

mais voisin de 1, alors

$$\lambda_2 < \frac{p_1 + 2}{p_1}\lambda_1,$$

mais voisin de $\frac{p_1 + 2}{p_1}\lambda_1$; comme d'ailleurs, à mesure qu'on s'avance dans l'infra-rouge, le rapport $\frac{p_1 + 2}{p_1}$ croît, alors la différence des λ de deux franges consécutives croît également.

Le même raisonnement se fait pour le cas de p impair; ici même, la variation des λ est encore plus rapide.

Donc, par la nature même du phénomène, les franges s'écartent de plus en plus les unes des autres, bien que, par la réfraction à travers le prisme, les radiations semblent se resserrer du côté de l'infra-rouge, par rapport à leur dispersion dans les autres parties du spectre. L'expérience vérifie complètement cette conclusion.

D'un autre côté, une bande sera d'autant mieux définie que la quantité $\frac{e(n'-n)}{\lambda}$ variera plus vite au voisinage de la radiation satisfaisant rigoureusement à l'équation de Fizeau.

Posons

$$y = \frac{e(n'-n)}{\lambda},$$

on tire

$$dy = \frac{e}{\lambda}\frac{d(n'-n)}{d\lambda}d\lambda - \frac{e(n'-n)}{\lambda^2}d\lambda;$$

comme $\frac{d(n'-n)}{d\lambda}$ est < 0, alors y ira en diminuant et la quantité dy sera d'autant plus petite que λ sera plus grand. Donc une frange s'agrandira à mesure qu'elle s'éloignera du spectre visible, ou, plus exactement, les radiations satisfaisant à l'équation de Fizeau à un infiniment petit près d'un certain ordre seront d'autant plus nombreuses que λ sera plus grand.

De cette dernière conclusion, il résulte que nécessairement l'exactitude des observations des franges variera dans l'infra-rouge, si l'on opère constamment avec la même largeur de l'ouverture de la pile.

Ceci posé, de part et d'autre du λ satisfaisant exactement à l'équation de Fizeau, il existe des λ dont l'action sur la pile est proportionnelle au carré du sinus d'un angle très petit. Soit donc e l'épaisseur de la lame qui, avec la radiation λ_1, satisfait exactement à l'équation de Fizeau; du fait que la lame n'est pas parfaite, il peut se trouver un λ tel que $\lambda_1 + d\lambda_1$ corresponde à $e + de$, de façon que

$$\frac{(e+de)(n'-n)}{\lambda + d\lambda} = \frac{e(n'-n)}{\lambda},$$

en négligeant la variation de $n' - n$ qui est du second ordre; il y aura donc une radiation obscure voisine de la

radiation principale; la partie véritablement obscure, au point de vue absolu, ne dépendra donc que de la lame.

Dans le cas qui nous occupe, cette partie véritablement obscure avait des dimensions très faibles. Remarquons, en effet, qu'on déduit de l'équation précédente

$$\frac{de}{e} = \frac{d\lambda}{\lambda}.$$

Or chaque épaisseur e est connue avec une erreur certainement inférieure à $0^\mu,5$. Donc, pour une lame d'épaisseur 200^μ, la quantité $\frac{d\lambda}{\lambda} = \frac{1}{400}$, ou, en remplaçant λ par la valeur moyenne 1^μ, on a

$$d\lambda = 0^\mu,0025,$$

différence des λ extrêmes.

Or pour la dispersion du flint, qui est plus grande que celle du qnartz, ceci correspond à $0',5$. Remarquons que c'est certainement une limite supérieure, car nous attribuons aux défauts de perfection de la lame toute l'erreur que nous trouvons dans la mesure de son épaisseur. Il est certain que ce défaut de perfection ne doit intervenir que pour une faible part dans cette inexactitude.

Si nous considérons maintenant les radiations les plus rapprochées de la longueur d'onde principale, elles ont une intensité très faible. Elles n'entreront en ligne de compte, comme largeur de frange, que lorsque la pile ne sera pas suffisamment sensible pour les distinguer de la radiation principale.

Donc, dans une frange de l'infra-rouge, nous aurons deux régions à considérer :

1° Une partie absolument obscure, dont les dimensions dépendront de l'état de perfection de la lame;

2° Une deuxième partie moins obscure que la première,

au point de vue absolu, dont les dimensions dépendront de la sensibilité de la pile.

La véritable largeur de la frange était donc indiquée par la pile elle-même. C'était à l'expérience de déterminer les dimensions à donner à la fente. Le cercle divisé nous donnait $0',5$. On a cherché la plus petite valeur à donner à l'ouverture de la pile, pour qu'un déplacement de $0',5$ s'y fît sentir nettement. En augmentant la sensibilité du galvanomètre et prenant les précautions d'isolement indiquées plus haut, on a dû prendre $\frac{7}{10}$ de millimètre pour limite supérieure (partie extrême de l'infra-rouge) et $\frac{3}{10}$ comme limite inférieure (région voisine du maximum d'intensité calorifique). Au-dessous de cette dernière limite, l'intensité décroissait avec une telle rapidité que toute observation devenait bientôt impossible. La largeur de la fente du collimateur a toujours été comprise entre $0^{mm},5$ et 1^{mm}, afin que le spectre fût pur, et que les bords des franges fussent nettement délimités par des flots de chaleur considérables.

Que peut-on déduire de ce qui précède pour la largeur d'une frange, *largeur déterminée par l'appareil ainsi disposé*.

Si cette partie *véritablement obscure* pour la pile est *sensiblement* plus grande que l'ouverture de la pile, comme celle-ci est vue du centre optique de l'objectif sous un angle moyen de cinq minutes, il est certain qu'un déplacement d'une demi-minute, de part et d'autre de la position centrale, n'amènera aucun changement.

Si, au contraire, la partie entièrement obscure pour la pile est *sensiblement plus petite* que l'ouverture de la pile, la même remarque est à faire. En effet, dans la position symétrique (1), la pile reçoit des radiations chaudes des parties a et b (*fig.* 6). Les quantités de chaleur envoyées par ces deux parties peuvent évidemment être considérées comme égales, malgré l'inégale dispersion. Si la

pile se déplace de $o',5$ à droite, par exemple, la partie droite recevra une quantité de chaleur proportionnelle à $x+\alpha$, l'autre proportionnelle à $x-\alpha$. Il est certain

Fig. 6.

que la quantité totale reçue dans la deuxième position différera infiniment peu de la quantité de chaleur relative à la première position, et cela d'autant plus qu'on sera voisin du maximum du spectre.

Il résulte alors que :

Quand les conditions de sensibilité maxima de l'appareil sont atteintes, c'est que nécessairement la largeur de la partie obscure pour la pile égale la largeur de la pile ou en diffère peu dans un sens ou dans l'autre.

Un raisonnement analogue au précédent montrerait que, dans ce cas, la variation de l'intensité de part et d'autre de la frange est très rapide. Réellement, ceci n'est pas tout à fait exact, car on doit tenir compte de ce fait que les radiations les plus obscures ne sont pas sans action sur la pile, à cause du défaut d'extinction complète des nicols.

En résumé, voici la méthode d'observation suivie :

La région à étudier ayant été déterminée à l'avance, et l'ouverture de la pile réglée en conséquence, on observait la déviation du sodium. Cette opération, comme je l'ai dit, présentait des difficultés et était nécessairement refaite plusieurs fois. L'azimut de la déviation était lu sur le cercle éclairé fortement par une lampe à incandescence. On amenait ensuite la pile dans la région à étudier.

Si la frange en question correspondait aux sections des nicols parallèles, on notait les déviations pour les deux positions de la lame indiquées plus haut.

Si la frange correspondait aux nicols croisés, après avoir fait l'observation pour la lame à 45° des nicols, on tournait la lame de 45° et le polariseur de 90°, et l'on faisait l'observation. On ne touchait pas à l'analyseur dans le cas du quartz, car sa position était telle que l'un des deux spectres était éliminé.

Ces observations faites, on interceptait le faisceau et l'on notait la position de l'aiguille du galvanomètre avec le circuit de la pile fermé, afin d'éviter les courants thermo-électriques dus aux soudures du circuit et à l'échauffement continu de la pile.

Dans tous les cas, les déviations se déduisaient de l'observation des extrémités de la deuxième oscillation de l'aiguille, car des courants induits agissaient toujours sur la première. Je me suis borné à apprécier le quart des divisions de l'échelle. Cette précision suffit pour la grandeur des déviations observées.

J'ai indiqué dans les Tableaux suivants des exemples d'observations. Les nombres y sont disposés dans des colonnes qui ont la signification que voici :

La première colonne contient la position moyenne de l'aiguille dans la deuxième oscillation, quand la radiation agit sur la pile, la lame de quartz ayant sa section principale parallèle ou à 45° des sections des nicols.

La deuxième colonne contient la position moyenne de l'aiguille quand le faisceau est intercepté, le circuit de la pile étant fermé.

La troisième, la déviation résultante.

La quatrième, le rapport des déviations pour les deux positions successives de la lame.

Lame n° 1 (Werlein). — Frange H_1. — *Sections des nicols croisées. — Rayon ordinaire.*

Raie du sodium au minimum de déviation 115°40′30″.

La position de la frange déduite, *a priori*, de cette déviation minima était indiquée dans l'intervalle

114°48′ — 114°43′.

C'est cette région qu'on a étudiée avec la pile :

1° *Pile dans l'azimut* 114°48′30″ :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.
Section parallèle..	164	81,50	82,50	0,506
» à 45°.....	128,25	»	46,75	
» parallèle..	160,50	81,00	79,50	0,506
» à 45°.....	121,25	»	40,25	
» parallèle..	162,75	82,00	80,75	0,514
» à 45°.....	123,50	»	41,50	
» parallèle..	165,50	80,00	85,50	0,500
» à 45°.....	122,75	»	42,75	

Moyenne............. 0,506

2° *Azimut* 114°47′30″ :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.
Section parallèle..	193,50	95,00	98,50	0,340
» à 45°.....	128,50	»	33,50	
Section parallèle..	198,50	95,00	103,50	0,357
» à 45°.....	132,00	»	37,00	
» parallèle..	200,50	95,00	105,50	0,360
» à 45°.....	133,00	»	38,00	
» parallèle..	185,00	95,00	90,00	0,361
» à 45°.....	127,50	»	32,50	

Moyenne............. 0,354

3° *Azimut* 114° 46′ 30″ :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.
Section parallèle..	194,00	93,00	101,00	0,272
» à 45°.....	120,50	»	27,50	
» parallèle..	199,25	91,00	108,25	0,304
» à 45°.....	124,00	»	33,00	
» parallèle..	173,00	76,75	96,25	0,296
» à 45°.....	105,25	»	28,50	
» parallèle..	191,50	91,50	100,95	0,300
» à 45°.....	121,50	»	30,00	

Moyenne............. 0,293

4° *Azimut* 114° 45′ 30″ :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.
Section parallèle..	184,00	85,00	99,00	0,281
» à 45°.....	112,75	-	27,75	
» parallèle..	170,25	84,00	86,25	0,290
» à 45°.....	109,00	»	25,00	
» parallèle..	172,00	84,00	88,00	0,273
» à 45°.....	108,00	»	24,00	
» parallèle..	179,00	81,50	97,50	0,282
» à 45°.....	109,00	»	27,50	
» parallèle..	108,75	79,75	29,00	0,287
» à 45°.....	180,50	»	100,75	

Moyenne............. 0,282

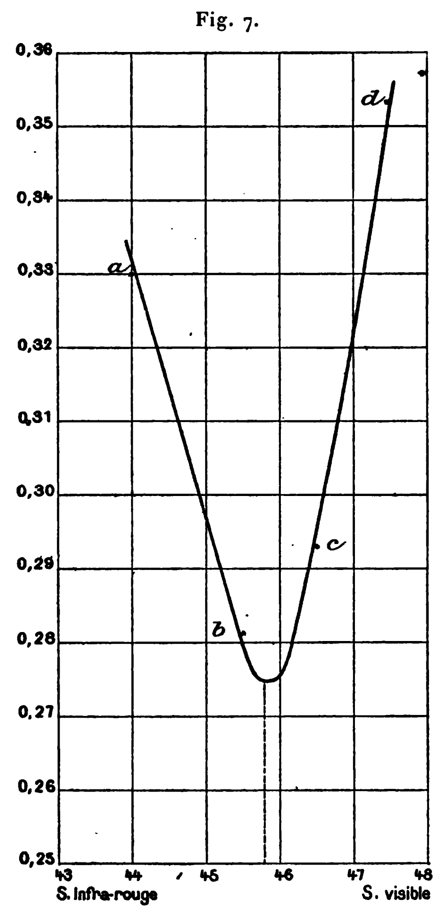
5° *Azimut* 114° 44′ :

	N° 1.	N° 2.	N° 3.	N° 4.
Section parallèle..	171,00	86,00	85,00	0,323
» à 45°.....	113,50	»	27,50	
» parallèle..	191,00	92,00	99,00	0,343
» à 45°.....	126,00	»	34,00	
» parallèle..	180,50	82,50	98,00	0,321
» à 45°.....	114,00	»	31,50	

Moyenne 0,329

Les nombres qui précèdent donnent la valeur du rapport pour cinq positions de la pile dans la région considérée.

Fig. 7.



Courbe (I). — Franges H_1. — Rayon ordinaire. — Sections croisées.

La courbe représentative des variations du rapport en fonction des déviations doit être symétrique par rapport à l'ordonnée passant par le point le plus bas, qui correspond au minimum du rapport, c'est-à-dire à la position

de la frange. Cette symétrie doit exister au moins pour la région voisine du minimum. Nous pourrons donc l'admettre dans la construction de la courbe (I).

	° ′ ″	
Point *a*..........	114.44.00	0,329
» *b*..........	114.45.30	0,282
» *c*..........	114.46.30	0,293
» *d*..........	114.47.30	0,354

La courbe semble devoir s'allonger du côté des déviations croissantes, c'est-à-dire du côté du spectre infrarouge, ce qui est tout naturel, puisque les franges s'écartent de plus en plus à mesure qu'on s'avance dans cette région du spectre.

La courbe indique nettement pour la position du minimum du rapport

$$114°45'45''.$$

L'azimut de déviation minima du sodium étant 115° 40′ 30″, on déduit pour la déviation de la frange

$$\delta = 54'45''.$$

DEUXIÈME EXEMPLE.

Lame n° 1 (W). — Frange J_1. — Sections des nicols parallèles. Rayon ordinaire.

Raie du sodium au minimum de déviation 114°24′15″.

La position de la frange était indiquée, *a priori*, dans l'intervalle 113° — 113° 8′.

1° *Azimut* 113° 2′ 30″ :

Sect. parallèle..	74,25	20,50	53,75	0,320
» à 45°.....	37,75	»	17,25	
» parallèle..	−14,00	−76,00	62,00	
» à 45°.....	−55,00	»	21,00	0,338
» parallèle..	−13,00	−75,50	62,50	0,316
» à 45°.....	−55,75	»	19,75	
Moyenne............		0,324		

2° *Azimut* 134°4′15″ :

Sect. parallèle..	— 1,00	—57,50	56,50	0,265
» à 45°.....	—42,50	»	15,00	
» parallèle..	— 5,00	—57,50	52,50	0,266
» à 45°.....	—43,50	»	14,00	
	— 3,50	—57,00	53,50	0,252
	—43,50	»	13,50	

Moyenne............. 0,261

3° *Azimut* 113°5′ :

Sect. parallèle..	—15,50	—53,50	38,00	0,236
» à 45°.....	—44,50	»	9,00	
» parallèle..	—16,50	—53,50	37,00	0,243
» à 45°.....	—44,50	»	9,00	
	— 8,50	—61,25	52,75	0,241
	—48,50	»	12,75	

Moyenne............. 0,240

4° *Azimut* 113°5′30″ :

Sect. parallèle..	— 1,50	—56,00	54,50	0,238
» à 45°.....	—43,00	»	13,00	
	— 8,75	—58,00	49,25	0,223
	—47,00	»	11,00	
	—12,50	—58,00	45,50	0,230
	—47,50	»	10,50	
» parallèle..	— 1,75	—55,00	53,25	0,240
» à 45°.....	—42,25	»	12,75	

Moyenne............. 0,232

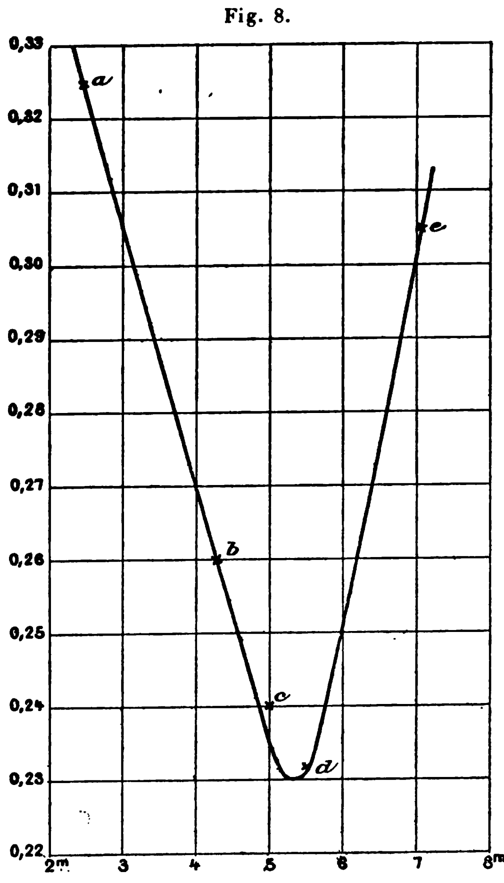
5° *Azimut* 113°7′ :

Sect. parallèle..	— 4,50	—20,00	15,50	0,300
» à 45°.....	+31,50	»	51,50	
» parallèle..	— 6,50	—22,75	16,25	0,312
» à 45°.....	+29,25	»	52,00	

Moyenne............. 0,306

Les cinq moyennes précédentes nous permettent de construire la courbe (II).

Fig. 8.



Courbe (II). — Sections parallèles. — $J_1 - \varphi$. — Rayon ordinaire.

$a = 0,324 - 113°.2'.30''$
$b = 0,261 - 113.4.15$
$c = 0,240 - 113.5.00$
$d = 0,232 - 113.5.30$
$e = 0,306 - 113.7.00$

L'azimut correspondant au rapport minimum est

$$113^\circ\,5'\,15'',$$

d'où

$$\delta = 1^\circ\,19'\,00''.$$

Voici maintenant deux exemples de l'étude de la dispersion du spectre extraordinaire.

PREMIER EXEMPLE.

Frange K_1. — *Lame n°* IV_W. — *Rayon extraordinaire.*
Sections des nicols croisées.

Sodium au minimum de déviation : 115°12'.

1° 114°10' :

Sections à 45°......	— 7,5	—20,00	12,50	0,171
Sections parallèles..	+53,00	»	73,00	
	— 9	—23,50	14,50	0,180
	+57	»	80,50	
	—10,50	—23,50	13,00	0,173
	+51,50	»	75,00	

Moyenne............. 0,175

2° 114°8' :

— 0,50	—15,00	14,50	0,212
+53,50	»	68,50	
+ 1	—15,00	16,00	0,233
+53,50	»	68,50	
— 5,25	—23,00	17,75	0,238
+51,50	»	74,50	
—15,50	—30,00	14,50	0,212
+38,50	»	68,50	
—14,50	—31,00	16,50	0,239
+38,00	»	69,00	

Moyenne............. 0,228

3° 114°5′ :

Sections à 45°......	—10	—27,50	17,50	0,312
Sections parallèles..	+28,50	»	56,00	
	— 9	—27,00	18,00	0,327
	+28	»	55,00	
	— 7,50	—27,00	19,50	0,336
	+31,00	»	58,00	

Moyenne............ 0,325

4° 114°11′ :

	— 3,50	—17,00	13,50	0,163
	65,50	»	82,50	
	— 6,00	—19,75	13,75	0,169
	61,25	»	81,00	
Sections à 45°......	— 4,00	—18,00	14,00	0,169
Sections parallèles..	65,00	»	83,00	
	— 5,50	—18,00	12,50	0,156
	+62,00	»	80,00	
	— 5,50	—18,00	12,50	0,158
	+61,00	»	79,00	

Moyenne............ 0,163

5° 114°12′ :

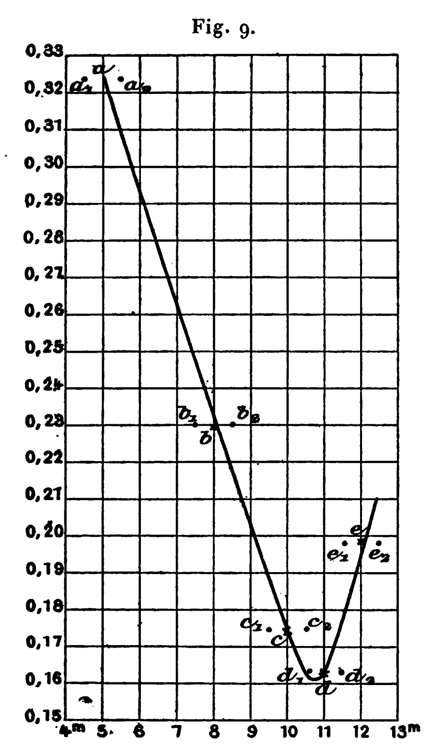
Sections à 45°......	— 7,50	—27,00	19,50	0,198
Sections parallèles..	+71,50	»	98,50	
	0	—18,00	18,00	0,208
	68,50	»	86,50	
	— 2,50	—20,00	17,50	0,206
	+65,00	»	85,00	
	— 4,50	—20,00	15,50	0,187
	63,00	»	83,00	

Moyenne............ 0,200

La courbe (III) est construite au moyen des cinq points :

a....................	114°. 5′	0,325
b....................	114. 8	0,228
c....................	114.10	0,175
d....................	114.11	0,163
e....................	114.12	0,200

Fig. 9.



Courbe (III). — Frange K_1 — S extr. — Sections croisées.

Le minimum du rapport se trouve, d'après la courbe, à l'azimut

$$114°10'45''.$$

D'où, pour la déviation de la frange,

$$\delta = 1°1'15''.$$

DEUXIÈME EXEMPLE

Lame n° II_L. — *Frange* E_1. — *Sections des nicols parallèles.*

Azimut de la raie du sodium au minimum de déviation :
115°39′15″.

1° *Azimut* 114°52′15″.

Sect. parallèles.....	116,50	37,00	79,50	0,561
» à 45°.........	81,50	»	44,50	
» parallèles.....	121,25 121,00	37,00	84,00	0,595
» à 45°.........	88,00 86,00	»	50,00	
» parallèles.....	114,00 118,00	37,50	78,50	0,578
» à 45°.........	83,00 83,00	»	45,50	
	107,50	38,75	68,75	0,567
	77,75	»	39,00	

Moyenne............. 0,575

2° *Azimut* 114°55′30″.

131,00	42,50	88,50	0,370
75,25	»	32,75	
125,25	42,50	82,75	0,377
73,75	»	31,25	

Moyenne............. 0,373

3° *Azimut* 115°.

114,00	42,00	72,00	0,246
59,75	»	17,75	
113,75	42,00	71,75	0,247
59,75	»	17,75	
113,00	42,00	71,00	0,250
59,75	»	17,75	
111,50	42,00	69,50	0,244
59,00	»	17,00	

112,50	36,25	76,25	0,266
56,50	»	20,25	
108,50	36,25	72,25	0,245
54,00	»	17,75	

Moyenne............ 0,249

4° *Azimut* 115° 1′ 30″.

111,50	38,00	73,50	0,221
54,25	»	16,25	
117,00	42,50	74,50	0,228
59,50	»	17,00	
115,75	40,50	75,25	0,229
57,75	»	17,25	

Moyenne............ 0,226

5° *Azimut* 115° 3′ 30″.

116,25	45,00	71,25	0,189
58,50	»	13,50	
119,75	45,00	74,75	0,216
61,25	»	16,25	
119,00	45,00	74,00	0,209
60,50	»	15,50	
118,00	45,00	73,00	0,206
60,00	»	15,00	
117,50	45,00	72,50	0,207
60,00	»	15,00	

Moyenne............ 0,205

6° *Azimut* 115° 5′ 30″.

118,50	52,75	65,75	0,217
67,00	»	14,25	
118,50	52,75	65,75	0,217
67,00	»	14,25	
108,75	52,75	56,00	0,220
65,25	»	12,50	
108,75	»	56,00	0,227
65,50	»	12,75	

Moyenne............ 0,220

7° *Azimut* 115°6'.

116,62	47,00	69,62	0,237
63,50	»	16,50	
113,00	46,00	67,00	0,231
61,50	»	15,50	

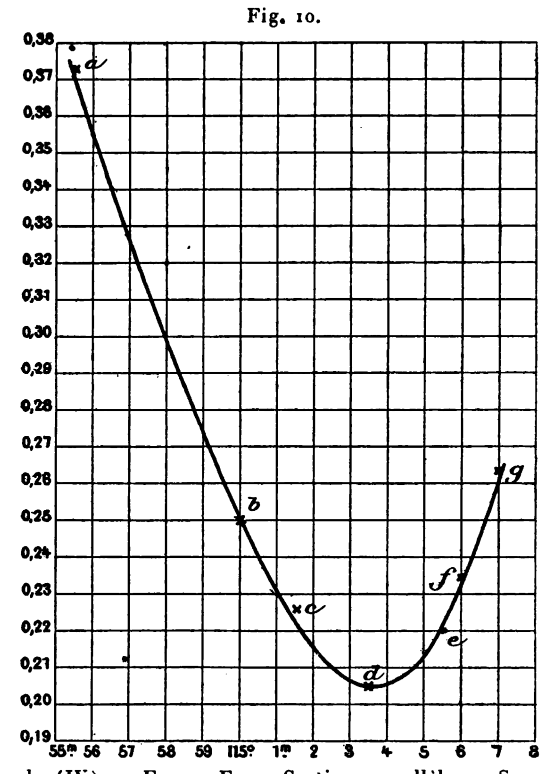
Moyenne............ 0,234

8° *Azimut* 115°7'.

116,75	52,50	64,25	0,260
69,25	»	16,75	
118,25	52,50	65,75	0,266
70,00	»	17,50	

Moyenne............ 0,263

Fig. 10.



Courbe (IV). — Frange E_1. — Sections parallèles — Sp. extr.

Au moyen des six points suivants nous construirons la courbe (IV).

a	114°.55'.30"	0,373
b	115.	0,249
c	115. 1.30	0.226
d	115. 3.30	0,205
e	115. 5.30	0,220
f	115. 6.00	0,234
g	115. 7.00	0,263

Le minimum du rapport semble correspondre à l'azimut

$$115° \; 3'30'',$$

d'où

$$\delta = 35'45''.$$

J'ai indiqué dans le Tableau suivant les franges fournies par chaque lame et j'ai noté celles qui ont été observées :

Lame.	Disposition des nicols.	Numéro d'ordre de la frange.	Observations.
Lame A.	Sections parallèles.	$p = 7$	Frange de l'extrême-rouge, difficile à observer dans le spectre visible ; n'a pas été observée dans l'infra-rouge.
		$p = 5$	Frange B_1. Observée dans l'infra-rouge.
		$p = 3$	Frange C_1. Observée dans l'infra-rouge.
		$p = 1$	En dehors de la région observée dans l'infra-rouge solaire.
	Sections croisées.	$p = 6$	Frange très proche du spectre visible ; n'a pas été observée pour cette raison,
		$p = 4$	Frange M_1. Observée.
		$p = 2$	Frange trop éloignée.

Lame	Disposition des nicols.	Numéro d'ordre de la frange.	Observations.
Lame II_L.	Sections parallèles.	$p = 3$	Frange E_1. Observée.
		$p = 1$	Frange trop éloignée.
	Sections croisées.	$p = 2$	Frange D_1. Observée.
Lame $I_{(W)}$.	Sections parallèles.	$p = 5$	Frange voisine de E_1. Non observée pour cette raison.
		$p = 3$	Frange J_1. Observée.
		$p = 1$	Frange trop éloignée.
Lame $I_{(W)}$.	Sections croisées.	$p = 6$	Frange de l'extrême-rouge. N'a pas été observée.
		$p = 4$	Frange H_1. Observée.
		$p = 2$	Frange trop éloignée.
Lame $II_{(W)}$.	Sections parallèles.	$p = 1$	Frange G_1. C'est la plus éloignée qui ait été observée.
	Sections croisées.	$p = 2$	Frange F_1 voisine de E_1. Non observée.
Lame $IV_{(W)}$.	Sections parallèles.	$p = 3$	Frange voisine de la raie A du spectre solaire.
		$p = 1$	Frange très éloignée.
	Sections croisées.	$p = 2$	Frange K_1. Observée.

Ainsi neuf franges ont été étudiées dans le spectre infra-rouge. Pour chacune d'elles on a déterminé la déviation δ comme nous l'avons vu. L'indice correspondant a été déduit des formules indiquées plus haut. Les quantités nécessaires à ce calcul mesurées à part sont :

Angle du prisme........... $A = 59°57'20''$
Déviation minima ordinaire de la raie du sodium..... $D_o = 41.\ 2.40$
Déviation minima extraordinaire.................... $D_e = 41.52.00$

On a indiqué dans le Tableau suivant les résultats obtenus :

Frange.	Indice ordinaire n.	Indice extraordinaire n'.	Différence $n'-n$.	Différence calculée par la formule de Macé.
E_1....	1,53782	1,54675	0,00893	0,00890
B_1....	1,53616	1,54507	0,00891	0,00885
H_1....	1,53406	1,54293	0,00887	0,00882
K_1....	1,53319	1,54204	0,00885	0,00880
M_1....	1,53256	1,54139	0,00883	0,00879
D_1....	1,53168	1,54047	0,00879	0,00877
J_1.....	1,52947	1,53824	0,00877	0,00876
C_1....	1,52772	1,53645	0,00873	0,00874
G_1....	1,52543	1,53414	0,00871	0,00873

Malgré les différences considérables qui semblent exister entre les résultats de l'expérience et les nombres calculés par la formule de M. Macé de Lépinay, établie pour le spectre visible, cette formule en réalité suit les observations, car nous allons voir que les indices précédents sont connus avec une approximation qui peut aller jusqu'à cinq unités du cinquième ordre décimal.

DEGRÉ D'APPROXIMATION DES INDICES OBTENUS.

Nous savons qu'on déduit n des relations

$$\sin(A-r)=\frac{\sin p}{n},$$

$$\sin(p+\delta)=n\sin r,$$

où

$$p=\frac{A+D}{2}.$$

L'erreur commise sur n ne dépend donc que des erreurs commises sur A, D, δ.

Or les quantités A et D ont été mesurées au moyen d'un goniomètre de Brunner donnant les 5″. On a pris toutes les précautions indiquées par M. Macé de Lépinay ; on a

diaphragmé les objectifs des lunettes afin que, seuls, les rayons voisins des axes optiques servent aux observations. Par plusieurs opérations répétées, on a pu déterminer les régions du prisme donnant les images les plus nettes par réflexion et réfraction et les résultats les plus concordants. On croit pouvoir conclure des mesures que les nombres A et D sont exacts à 10″ près.

L'erreur δ dépend de deux choses :

De l'erreur que l'on peut faire sur la position minima du sodium et de l'erreur que l'on peut faire sur la position exacte de la frange.

1° L'erreur que l'on peut faire sur la position minima du sodium tient à deux causes : aux défauts de réglage du collimateur, prisme et lunette, et à la façon dont on détermine cette position minima.

Nous avons vu que cette détermination s'effectuait en amenant le trait noir, parallèle aux soudures, au milieu de l'image de la fente sur le carton placé devant la pile. Or pour cette opération la fente était réduite à $0^{mm},5$ de largeur, c'est-à-dire que son image était sensiblement vue du centre optique de l'objectif sous un angle de 5′. Le trait noir lui-même avait $0^{mm},2$ de largeur; il était vu lui sous un angle de 2′ à 3′. Il est bien évident qu'en disposant le tout au milieu de la fente l'erreur commise ne dépassera pas 0′,5. En fait, l'expérience a montré qu'il était possible d'obtenir, avec un peu d'habitude, des azimuts différant au plus de 0′,5. C'était la moyenne de semblables déterminations qu'on prenait pour la valeur de l'azimut initial. L'erreur commise de ce fait ne doit pas dépasser 15″.

Quant à l'erreur provenant des défauts de réglage du prisme et du collimateur, on peut les faire rentrer dans cette erreur de 15″, car, comme nous l'avons vu, ils ont été réglés par le moyen optique ordinaire qui n'est pas susceptible d'une telle erreur.

2° *Erreur due à la détermination de la position de la frange.* — Nous avons vu que la détermination du minimum du rapport s'obtenait par la construction d'une courbe passant par les points étudiés. Nous avons dit que cette courbe était symétrique par rapport à l'ordonnée du minimum, tout au moins dans le voisinage de ce minimum. Or, si nous appliquons cette condition de symétrie à tous les points des courbes citées comme exemple, nous voyons que les différents minima obtenus diffèrent au plus les uns des autres de o′,5. L'erreur commise ici ne dépassera pas 15″.

Remarquons qu'il était nécessaire, pour avoir cette exactitude de 15″, d'avoir une pile indiquant nettement un déplacement de o′,5. En effet, dans le cas contraire, pour la courbe relative à la frange K_1, par exemple, nous aurions aussi bien obtenu les points a_1, b_1, c_1, d_1, e_1 et a_2, b_2, c_2, d_2, e_2 que les points a, b, c, d, e, les premiers points différant des points véritables par une déviation de o′,5 à droite ou à gauche de ceux-ci. La courbe obtenue aurait été, dans *le cas le plus favorable*, une des courbes a_1, b_1, ..., a_2, b_2, ... Certainement le minimum correspondant aurait différé au moins de o′,5 du minimum véritable.

Il semble donc résulter de cette discussion que l'erreur commise sur δ ne différera guère de 30″ dans les cas les plus défavorables :

15″ pour l'azimut initial de déviation minima,
15″ pour l'azimut central de la frange.

Donc, en résumé,

L'erreur commise sur	A	ne dépasse pas	10″,
»	D	»	10″,
»	δ	»	30″.

Reprenons alors les formules

$$\sin(A - r) = \frac{\sin p}{n},$$

où

$$p = \frac{A + D}{2}$$

et

$$\sin P = n \sin r,$$

où

$$P = p + \delta.$$

On en déduit

$$\operatorname{tang} r = \frac{\sin P \sin A}{\sin p + \sin P \cos A}.$$

Si l'on pose

$$\Delta = \sin p + \sin P \cos A,$$

on a, en différentiant,

$$\frac{dr}{\cos^2 r} = \frac{\cos P \sin A \, dP + \sin P \cos A \, dA}{\Delta} - U,$$

où

$$U = \frac{\sin P \sin A (\cos p \, dp + \cos P \cos A \, dP - \sin P \sin A \, dA)}{\Delta^2}.$$

Si l'on remplace P, A, p par leur valeur moyenne 60° et r par 30°, il vient

$$dr = \frac{dP}{6} + \frac{dA}{2} - \frac{dp}{6}.$$

Si les erreurs faites sur A et D sont de même signe

$$dp = \frac{dA + dD}{2} = dA,$$

alors

$$dr = \frac{dP}{6} + \frac{dA}{3}. \tag{1}$$

Si les erreurs sur A et D sont de signes contraires

$$dp = 0,$$

et l'on a

$$(2) \qquad dr = \frac{dP}{6} + \frac{dA}{2}.$$

On déduit facilement de ces deux formules que, si la quantité dr n'est pas nulle, elle est toujours du signe de dP, quels que soient les signes relatifs de A, D, δ.

Ceci admis, nous considérons plusieurs cas :

1° dA et $d\delta$ sont de même signe. Alors dP et dA sont de même signe.

a. dA et dD sont de même signe.

Alors dP égale au plus $40''$ et l'on a, d'après (1),

$$dr = 10'' \text{ au maximum};$$

alors, dans la formule

$$n = \frac{\sin p}{\sin(A - r)},$$

l'erreur sur n ne dépendra que de l'erreur commise sur p. On voit facilement, d'après les différences tabulaires des logarithmes correspondants, qu'une erreur de $10''$ sur p entraîne, au plus, une erreur de quatre unités du cinquième chiffre décimal pour n.

b. dD et dA sont de signes contraires.

Alors dP égale au plus $30''$. D'après la formule (2), l'erreur $dr = 10''$, l'erreur sur p et sur $A - r$ est nulle, alors n est connu exactement.

2° dA et $d\delta$ sont de signes contraires, c'est-à-dire dP et dA de signes contraires.

a. dA et dD de même signe.

$$dP = 20'' \text{ au plus},$$
$$dr = 0'' \text{ sensiblement},$$
$$dp = 10'' \qquad \text{et} \qquad d(A - r) = 10'';$$

ces deux dernières erreurs sont de même signe. Ceci cor-

respond à une erreur de quatre à six unités du cinquième ordre décimal.

b. dA et dD sont de signes contraires.

Alors, d'après (2),

$$dP = 30''$$
$$dr = 0''$$
$$dp = 0'' \quad \text{et} \quad d(A - r) = 10''.$$

Dans ce cas, nous pourrons aller jusqu'à sept unités du cinquième ordre décimal.

Remarquons que les nombres donnés sont les limites maxima des erreurs possibles. Il nous est donc permis d'admettre, comme valeur moyenne de l'erreur faite sur n, cinq unités du cinquième ordre.

C'est là la valeur que nous adopterons pour indiquer l'approximation des indices.

Il résulte évidemment que les différences $n' - n$ seront connues dans les cas les plus défavorables avec une erreur qui ne dépassera pas 0,00005 (1).

LONGUEURS D'ONDE CORRESPONDANT AU CENTRE DES FRANGES.

De ce qui précède, nous pourrons déduire les longueurs d'onde des franges étudiées, avec l'erreur commise sur chacune d'elles.

Nous avons, en effet, la relation

$$\lambda = \frac{2e}{p}(n' - n)$$

et

$$d\lambda = \frac{2e}{p} d(n' - n) = 0,00005 \times \frac{2e}{p}.$$

(1) Avec cette valeur considérable de l'erreur moyenne, on n'avait évidemment pas à tenir compte des variations de la température du prisme. Avec l'enceinte employée, les variations extrêmes autour de 23°, température moyenne des observations, n'ont pas dépassé 2°. Une telle variation correspondait à peine à une variation de une unité du cinquième ordre.

L'erreur sera d'autant plus petite que l'épaisseur de la lame sera plus petite et que le numéro d'ordre de la frange sera plus grand. Il suit de là que la connaissance des λ des franges éloignées dans l'infra-rouge sera moins certaine que les autres.

On a réuni, dans le Tableau suivant, les longueurs d'onde des différentes franges étudiées avec leur approximation et l'erreur relative.

Franges.	λ.	Erreur calculée d'après la formule $d\lambda$.	Erreur relative.
	μ		
E_1	0,842	0,004	$\frac{1}{210}$
B_1	0,944	0,005	$\frac{1}{190}$
H_1	1,076	0,006	$\frac{1}{180}$
K_1	1,126	0,006	$\frac{1}{195}$
M_1	1,170	0,006	$\frac{1}{195}$
D_1	1,244	0,007	$\frac{1}{180}$
J_1	1,419	0,008	$\frac{1}{176}$
C_1	1,543	0,008	$\frac{1}{190}$
G_1	1,715	0,009	$\frac{1}{190}$

On voit que l'erreur relative semble rester constante et peu différente de $\frac{1}{200}$, tandis que l'erreur absolue croît rapidement de la frange E_1 à la frange G_1.

CHAPITRE IV.

DISPERSION DU FLINT.

Dans les Chapitres précédents nous avons cherché les longueurs d'onde des franges données par les lames de quartz dans l'infra-rouge.

Nous allons déterminer maintenant la position de ces franges dans le spectre du flint. Nous n'avons ici, pour la suite du travail, qu'à chercher la déviation correspondant à chaque frange de longueur d'onde connue.

La méthode d'observation a été la même que pour le quartz. On avait craint d'abord que la sensibilité de la méthode fût inférieure à celle du quartz, à cause de la plus grande largeur des franges, mais les courbes obtenues sont identiques comme allure à celles du quartz. La position du minimum du rapport a été déterminée comme précédemment, en étudiant la valeur de ce rapport pour des positions voisines et profitant de la symétrie de la courbe.

Voici un exemple tiré du Cahier d'observations. Il est relatif à la frange H_1.

Lame n° $I_{(W)}$. — *Frange* H_1. — *Flint.* — *Sections des nicols croisées.*

Azimut de la raie du sodium au minimum de déviation 131° 3′ 30″.

La région à étudier est comprise dans l'intervalle 128° 50′ - 129°.

1° *Azimut* 129° 1′ :

Section parallèle..	96,00	— 8,00	104,00	0,497
» à 45°.....	43,75	»	51,75	
» parallèle..	93,50	+ 3,00	90,50	0,480
» à 45°.....	46,50	»	43,50	
	83,00	— 2,50	85,50	0,478
	38,50	»	41,00	
Moyenne.............			0,485	

2° *Azimut* 128° 57′ 30″ :

Section parallèle..	120,50	24,00	96,50	0,409
Section à 45°.....	63,50	»	39,50	
	96,50	— 2,50	99,00	0,393
	36,50	»	39,00	
	100,00	—16,00	116,00	0,396
	30,00	»	46,00	
	+ 86,00	—16,00	102,00	0,392
	+ 24,00	»	40,00	
Moyenne.............			0,397	

3° *Azimut* 128° 54′ :

Section parallèle.	136,00	+17,50	118,50	0,248
» à 45°.....	47,00	»	29,50	
» parallèle..	130,50	— 0,50	131,00	0,240
» à 45°.....	31,00	»	31,50	
	127,00	— 3,00	130,00	0,246
	29,00	»	32,00	

Moyenne............ 0,245

4° *Azimut* 128° 53′ :

160,00	37,50	122,50	0,210
63,25	»	25,75	
164,00	56,30	107,70	0,220
80,00	»	23,70	
102,00	51,50	50,50	0,232
63,25	»	11,75	
164,50	39,50	125,00	0,200
64,50	»	25,00	

Moyenne............ 0,215

5° *Azimut* 128° 52′ :

Section parallèle..	+50,00	—25,00	75,00	0,166
» à 45°.....	—12,50	»	12,50	
» parallèle..	50,00	—20,00	70,00	0,178
» à 45°.....	— 7,50	»	12,50	
» parallèle..	85,50	+29,00	56,50	0,172
» à 45°.....	38,75	»	9,75	

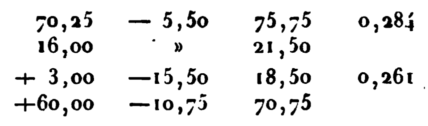
Moyenne............ 0,172

6° *Azimut* 128° 50′ 30″ :

Section parallèle..	+80,50	—15,00	95,50	0,230
» à 45°.....	+ 7,00	»	22,00	
	+90,50	—12,00	+102,50	0,240
	+12,50	»	24,50	
	95,00	—12,00	107,00	0,228
	12,50	»	24,50	
	100,00	—12,00	112,00	0,232
	14,00	»	26,00	

Moyenne............ 0,232

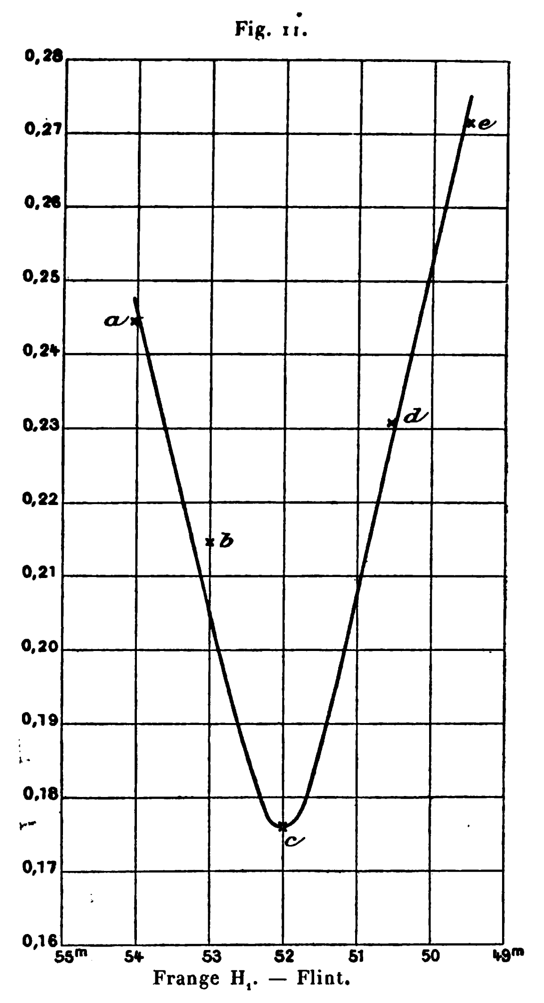
7° *Azimut* 128° 49′ 30″ :



70,25	— 5,50	75,75	0,284
16,00	»	21,50	
+ 3,00	—15,50	18,50	0,261
+60,00	—10,75	70,75	

Moyenne............. 0,272

Fig. 11.



Frange H_1. — Flint.

Les points qui ont servi à la construction de la courbe sont les suivants :

a............	128°.54′.00″	0,245
b............	128.53.00	0,215
c............	128.52.00	0,172
d............	128.50.30	0,232
e............	128.49.30	0,272

Le minimum est dans l'azimut

$$128° 52'$$

d'où

$$\delta = 2° 11' 30''.$$

Remarquons que le point *b*, qui semble être en dehors de la courbe, ne dépasse pas la limite indiquée par la sensibilité de la pile, c'est-à-dire qu'il n'est pas distant du point véritable de plus de 0′, 5.

Voici les résultats relatifs aux longueurs d'onde étudiées dans l'infra-rouge :

Franges.	Longueurs d'onde.	Déviation par rapport à la raie du sodium au minimum de déviation.
E_1..........	μ 0,842	1°.28′.00″
B_1..........	0,944	1.49.30
H_1..........	1,076	2.11.30
K_1..........	1,126	2.23.00
M_1..........	1,170	2.36.30
D_1..........	1,244	2.45.00
J_1..........	1,419	3.23.00
C_1..........	1,543	3.50.00
G_1..........	1,715	4.29.00

Ces déviations sont connues à 0′, 5 près.

CHAPITRE V.

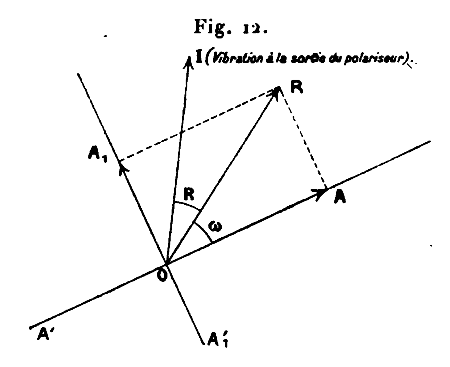
ÉTUDE DE LA DISPERSION ROTATOIRE NATURELLE DU QUARTZ DANS LE SPECTRE INFRA-ROUGE.

Avec la connaissance de la dispersion du prisme de flint que nous avons étudiée dans le Chapitre précédent, il nous est possible d'aborder la dispersion rotatoire naturelle du quartz.

On a dit au début que la méthode employée était celle de Desains. En voici le principe :

Une lame de quartz, perpendiculaire à l'axe, est disposée normalement aux rayons lumineux parallèles, entre un polariseur et un analyseur. A la sortie de l'analyseur

Fig. 12.



ces rayons lumineux passent dans un collimateur et un prisme qui les étalent en un spectre pur qu'on étudie avec la pile thermo-électrique. Supposons celle-ci placée en une région déterminée du spectre dont λ soit la longueur d'onde moyenne. Soit OR la vibration de λ à la sortie du quartz. Soient OA et OA_1 deux positions rectangulaires de la section principale de l'analyseur. Les intensités de la radiation émergente pour ces deux fonctions seront

$$a = I\cos^2\omega, \qquad b = I\sin^2\omega,$$

I étant l'intensité de OR après le quartz.

Donc on aura

$$\cos^2\omega = \frac{a}{a+b}.$$

Pour déterminer ω, il suffira donc d'observer les déviations du galvanomètre pour deux positions rectangulaires de l'analyseur. Si d'ailleurs l'angle AOI est connu, on déduira l'angle IOR, rotation cherchée.

Toute la question revient donc à déterminer a et b.

Comme dans les azimuts OA'_1, OA' à 180° des azimuts OA et OA_1, les déviations observées doivent aussi être a et b, la première idée qui se présente à l'esprit est d'observer les déviations dans les quatre azimuts et de prendre pour a et b les moyennes des quatre nombres deux à deux.

Cette méthode présente deux inconvénients très graves: en premier lieu, elle suppose un analyseur ou un polariseur bien centré. En second lieu, elle nécessite une durée plus considérable dans chaque mesure, surtout si, après chaque observation, l'on est obligé de reprendre le zéro du galvanomètre. Cette longue durée est très propice aux erreurs résultant des variations de la source, même si c'est le soleil et, à plus forte raison, quand c'est la lampe Bourbouze.

Pour ces raisons on a toujours observé, seulement dans les deux azimuts OA et OA_1 situés de part et d'autre de la vibration OR émergente. Comme il est facile de s'en rendre compte, c'est à 45° de OR que doivent être OA et OA_1 pour que la sensibilité soit maxima. La position OR était approximativement donnée par la loi de Briot, celle de OI ayant été déterminée par l'extinction des nicols.

L'appareil d'observation est celui qui a servi précédemment dans l'étude du quartz et du flint.

La lame cristalline était remplacée par un quartz normal à l'axe, réglé comme la lame. Une lentille achroma-

tique concentrait les rayons sur la fente du collimateur, d'où ils passaient dans l'analyseur mobile et le prisme de flint. Le cercle divisé de l'analyseur étant éclairé par une lampe à incandescence, la lecture en était faite au moyen d'une lunette. On n'a utilisé dans tous les cas que les rayons centraux du champ de l'analyseur, c'est-à-dire les rayons presque parallèles qui pénètrent dans la fente grâce à la longue distance focale de la lentille antérieure. Ceci a une grande importance pour la netteté de la polarisation à la sortie du nicol.

On n'a pas eu, en se plaçant dans des conditions particulières, à se préoccuper des réflexions se produisant à la surface d'entrée du nicol, et sur le prisme de flint.

Considérons, en effet, la radiation λ à la sortie du quartz, soit I son intensité. Avant l'entrée dans le nicol, nous pouvons imaginer que le rayon incident soit décomposé en deux, l'un dont la vibration sera dirigée suivant OA (figure précédente), l'autre suivant OA_1.

L'intensité correspondante à la vibration OA sera : $I\cos^2\omega$ et l'autre $I\sin^2\omega$. Si la section principale du nicol occupe d'abord la position OA, seul le faisceau $I\cos^2\omega$ pénétrera dans le nicol et agira sur la pile ; nous n'avons donc à nous occuper que de celui-là.

Pour la réflexion à la surface d'entrée du nicol, nous remarquerons que le plan d'incidence est toujours en coïncidence avec la section principale du nicol. Quel que soit donc ω, puisque le plan de polarisation du faisceau considéré est toujours perpendiculaire au plan d'incidence, l'intensité du rayon réfléchi sera

$$I\cos^2\omega\, b,$$

où

$$b = \frac{\text{tang}^2(i-\nu)}{\text{tang}^2(i+\nu)} \ (^1).$$

(1) BILLET, *Cours d'Optique*, t. II, p. 163.

Pour le deuxième azimut, le faisceau réfléchi sera

$$I \sin^2 \omega b.$$

Donc, à la sortie de l'analyseur, les deux faisceaux auront pour intensités :

1° $\quad i_1 = I(1 - b)\cos^2\omega = I_1 \cos^2\omega,$

2° $\quad i_2 = I(1 - b)\sin^2\omega = I_1 \sin^2\omega;$

ce qui veut dire que, dans la détermination de ω telle que nous la faisons, la réflexion sur le nicol n'interviendra pas.

Pour les réflexions relatives au prisme, nous remarquerons aussi que l'intensité des rayons réfléchis sur les deux faces rencontrées dépend symétriquement des cosinus et sinus carrés de l'angle α du plan d'incidence fixe, avec le plan de polarisation des rayons sortis de l'analyseur. Donc, si les azimuts d'observation sont tellement choisis, qu'ils soient toujours à 45° de ce plan d'incidence, les réflexions n'interviendront pas.

Bien plus, avec les dimensions du prisme que nous avions, on était dans les conditions les meilleures pour diminuer l'intensité de la réflexion. En effet, le prisme de flint avait un angle réfringent de 59° 54′ 45″. L'angle $\frac{A + D}{2}$ était égal à 58° 55′ 45″. Donc l'angle d'incidence du faisceau, pour le prisme au minimum de déviation, était voisin de 60°, l'angle de réfraction voisin de 30°. Alors la somme $i + r$ égalait 90° et les seuls rayons qui pouvaient se réfléchir étaient polarisés dans le plan d'incidence. Cette circonstance fortuite diminuait notablement les réflexions et faisait entièrement disparaître les inégalités entre les deux séries de réflexions quand les azimuts n'étaient pas rigoureusement à 45° du plan d'incidence.

Pour se placer dans les meilleures conditions d'observation, voici ce qu'il y avait à faire :

Le plan d'incidence étant horizontal, pour disposer les azimuts d'observation à 45° de ce plan, il fallait fixer sur le cercle divisé la position de la section principale de l'analyseur par rapport à un plan horizontal, ce qui était facile, et choisir ensuite les deux azimuts à 45° de cette position.

La vibration à la sortie du quartz, devant être à 45° des azimuts, était alors ou verticale ou horizontale, ce qui fixait la position de la section principale du polarisateur.

Au moyen de la rotation connue approximativement, cette dernière section pouvait être placée dans la position voulue ([1]).

D'après ce qui précède, on voit nettement la façon d'observer. La pile est placée à une des déviations précédemment déterminées pour le flint. Cette position de la pile était obtenue avec toutes les conditions de réglage indiquées à propos de l'étude du quartz. On notait ensuite les déviations jusqu'au quart de division de l'échelle, pour les deux azimuts. On revenait au zéro en interceptant le faisceau et l'on comparait l'une des quantités a ou b à $a+b$. Après chaque série des deux observations a et b, on vérifiait le réglage de l'héliostat. Il fallait que le faisceau lumineux occupât toujours, par rapport à des points de repère placés sur la fente, la même position.

Dans ces observations, on s'est servi de deux quartz droits appartenant au laboratoire. Ces deux quartz présentaient une pureté parfaite et un parallélisme des faces à peu près rigoureux.

([1]) On ne s'est pas toujours astreint à observer avec des azimuts à 45° de la vibration à la sortie du quartz. Souvent le polariseur a été disposé d'une façon quelconque, vis-à-vis des deux azimuts fixés par la première condition. Les résultats ne diffèrent pas des résultats obtenus dans les meilleures conditions, de quantités supérieures aux erreurs obligées des expériences.

Voici leurs dimensions :

Quartz n° 1. — Hexagone de 2^{cm} de côté,
Épaisseur..... $3^{mm},762$;

Quartz n° 2. — Hexagone de 2^{cm} de côté,
Épaisseur..... $5^{mm},809$.

Dans les Tableaux qui suivent :

1° La première colonne donne les azimuts d'observations ;

2° La deuxième, la position de l'aiguille déviée ;

3° La troisième, le zéro de l'aiguille du galvanomètre sur le circuit fermé de la pile ;

4° Les déviations résultantes ;

5° L'angle ω de la vibration sortante du quartz avec la section principale du nicol analyseur, dans l'un des azimuts d'observation.

Radiation $1^{\mu},170$. — *Déviation* $2°36'$.

Quartz n° 2. — Azimut d'extinction des nicols — 0° 12'.

Première série d'observations. Az. — 10° et + 80°

				ω angle avec Az + 80.
Az — 10°......	124,00	87,25	36,75	ω = 38°.42
Az + 80......	140,75	83,50	57,25	
Az — 10......	114,50	79,75	34,75	ω = 38.52
Az + 80......	136,50	83,00	53,50	
Az + 80......	133,75	81,00	52,75	ω = 38.39
Az — 10......	113,25	79,50	33,75	
Az + 80......	130,75	82,75	48,00	ω = 38.47
Az — 10......	108,75	77,75	31,00	
Az + 80......	128,50	79,00	49,50	ω = 38.42
Az — 10......	110,75	»	31,75	

Moyenne......... ω = 38°44'.

Deuxième série d'observations. Az. $+75°$ et $-15°$.

				ω angle avec Az + 75.
Az + 75......	59,75	39,50	20,25	ω = 43°.42′
Az — 15......	54,75	36,25	18,50	
Az + 75......	57,25	43,50	13,75	ω = 43.38
Az — 15......	57,75	45,25	12,50	
Az + 75......	60,75	41,50	19,25	ω = 43.38
Az — 15......	61,50	44,00	17,50	
Az + 75......	58,00	39,00	19,00	ω = 43.37
Az — 15......	62,00	44,75	17,25	
Az + 75......	56,50	39,00	17,50	ω = 43.38
Az — 15......	53,00	37,10	15,90	
Az + 75......	56,00	41,00	15,00	ω = 43.30
Az — 15......	55,25	41,75	13,50	
Az + 75......	61,00	46,25	14,75	ω = 43.44
Az — 15......	60,50	47,00	13,50	
Az + 75......	64,00	48,00	16,00	ω = 43.35
Az — 15......	61,00	46,50	14,50	

Moyenne......... $\omega = 43° 38'$.

Avec ces deux séries d'observations, on a effectué une troisième série comprenant 12 observations. Pour cette dernière série, le nicol analyseur avait été centré à nouveau. L'azimut d'extinction des nicols a été trouvé égal à $-2° 57'$. Les deux azimuts d'observation étaient les azimuts 0° et 90°. La moyenne de l'angle ω de l'azimut 90° avec la vibration émergente du quartz, a été trouvée égale à 26° 23′. Les observations ont aussi été faites avec le quartz n° 2.

D'après la disposition des azimuts d'observation et d'extinction des nicols, on déduit très facilement les rotations.

Première série..	Rot. = 38°.44′ — (10° — 0°.12′) = 28°.56′
Deuxième série..	Rot. = 43.38 — (15 — 0.12) = 28.50
Troisième série..	Rot. = 26.23 — (0 — 2.57) = 29.20

L'épaisseur du quartz n° 2 étant de $5^{mm},808$, on déduit pour le pouvoir rotatoire :

$$1°\ldots\ldots \quad \rho = 4°.98'$$
$$2°\ldots\ldots \quad \rho = 4.96$$
$$3°\ldots\ldots \quad \rho = 5.05$$

d'où

$$\rho = 4.99$$

Voici le Tableau des observations faites sur toutes les radiations étudiées :

Longueur d'onde.	Séries et nombres d'observ.	Quartz employé.	Rotation déduite.	Pouvoir rotatoire.	
$\overset{\mu}{0},842$	1re. 3 observ.	Quartz 2	59°.44'	10°.29'	10°.28'
	2e. 4 observ.	»	59.38	10.26	
	3e. 5 observ.	»	59.43	10.28	
	4e. 5 observ.	Quartz 1	38.48	10.31	
0,944	1re. 9 observ.	Quartz 1	29.55	»	7.95
1,076	1re. 10 observ.	Quartz 1	22. 7	5.90	5.95
	2e. 10 observ.	»	22.37	6.01	
1,126	1re. 8 observ.	Quartz 2	31.57	5.50	5.53
	2e. 8 observ.	»	32.15	5.57	
1,170	1re. 5 observ.	Quartz 2	28.56	4.98	4.99
	2e. 8 observ.	»	28.50	4.96	
	3e. 12 observ.	»	29.20	5. 5	
1,244	1re. 8 observ.	Quartz 2	24.48	4.28	4.21
	2e. 6 observ.	»	24.32	4.22	
	3e. 6 observ.	1 et 2 réunis	39.32	4.13	
1,419	1re. 8 observ.	Quartz 2	17.56	3.09	3.12
	2e. 11 observ.	»	18.18	3.15	
1,543	1re. 8 observ.	Q. 1 et 2	22.30	2.35	2.32
	2e. 5 observ.	»	21.59	2.29	
1,715	1re. 9 observ.	»	17.35	1.83	1.83

DEGRÉ D'APPROXIMATION DES RÉSULTATS PRÉCÉDENTS.

Les erreurs sont de deux sortes :

1° Les erreurs de calage de la pile dans une position donnée;

2° Les erreurs que l'on peut commettre dans la détermination même de la rotation correspondant à une déviation donnée.

Les erreurs de la première classe sont contenues dans l'approximation de la longueur d'onde correspondant à une déviation donnée. On en tiendra donc compte dans la comparaison des résultats de l'expérience à ceux des théories, en étudiant l'influence de cette approximation de λ.

N'étudions donc que les erreurs de la deuxième classe.

Du fait que la pile a été diaphragmée de telle façon qu'un déplacement de 0',5 se fasse sentir nettement dans les déviations du galvanomètre, il résulte que la différence des rotations pour deux radiations distantes de 0',5 sera indiquée par la pile. C'est d'ailleurs là le maximum de sensibilité. Or, sur une largeur de 1' prise sur la pile, l'intensité totale reçue est

$$\sum_{\omega_1}^{\omega_2} I\cos^2\omega \quad \text{et} \quad \sum_{\omega_1}^{\omega_2} I\sin^2\omega,$$

ω_1 et ω_2 valeurs limites de ω correspondant à l'intervalle de 1'. Les quantités I sont les intensités des différentes radiations de cet intervalle. Comme on peut substituer à I une valeur moyenne I_0, chacune des sommes précédentes pourra être remplacée par les quantités

$$(\omega_2-\omega_1)I_0\cos^2\omega_0 \quad \text{et} \quad (\omega_2-\omega_1)I_0\sin^2\omega_0,$$

I_0 et ω_0 valeurs moyennes de l'intervalle $\omega_2\omega_1$.

Donc la rotation mesurée pour une certaine déviation δ de la pile correspondra à un certain λ_0 situé dans cet intervalle de 1'. Autrement dit, si, à un λ quelconque de cet intervalle, on fait correspondre la rotation ainsi mesurée, l'approximation de cette rotation, *occasionnée par la largeur de la pile,* correspondra à la variation $d\lambda$ provenant d'une dispersion de 1' dans le flint.

Or la loi approchée de Biot nous fournit la relation

$$\frac{d\rho}{\rho} = -\frac{2\,d\lambda}{\lambda},$$

ρ pouvoir rotatoire correspondant à λ.

Si l'on prend pour λ la valeur moyenne $1^{\mu},280$ de la région étudiée dans le spectre et pour ρ la valeur moyenne 6°, comme à 1′ correspond environ dans le flint une variation de $0^{\mu},005$, on obtiendra

$$d\rho = -\frac{1}{128}\,6^{\circ} = 0^{\circ},05.$$

Ceci représente une erreur moyenne. En réalité, l'erreur due à la largeur de la pile sera plus petite que 0°,05 dans le voisinage du maximum d'intensité du spectre où la largeur est minima. Elle sera d'ailleurs plus grande pour les radiations extrêmes étudiées, sans cependant en différer énormément, car la largeur de la fente n'est pas beaucoup plus grande que dans la première partie, comme nous l'avons vu.

Les autres erreurs qu'on introduira dans la mesure des rotations dépendront des observations mêmes *a* et *b* de la connaissance des azimuts d'extinction et d'observation.

L'erreur commise sur la position des azimuts d'observation est évidemment négligeable, puisque nous déterminons cette position avec une lunette sur un cercle bien éclairé.

La détermination de l'azimut d'extinction s'est toujours faite avec une erreur inférieure à 15′, c'est-à-dire que la différence des valeurs extrêmes trouvées pour cet azimut, dans une série d'observations, a toujours été plus petite que 30′. Comme, d'ailleurs, c'est le quartz 2 qui nous a le plus souvent servi, l'erreur maxima résultant de ce fait sera de 2′ ou $\frac{3}{100}$ sur le pouvoir rotatoire.

Quant aux erreurs dues aux observations mêmes, elles

sont dues au déréglage de l'héliostat, variation d'intensité solaire, courants thermo-électriques étrangers, etc.; il faut s'en rapporter au Tableau des observations pour en juger. Étant donnée, en effet, une série d'observations relative à une même radiation, si nous considérons les observations extrêmes, leur différence avec la valeur moyenne adoptée donnera l'erreur maxima due à ces différentes causes.

On a donc réuni, dans le Tableau suivant, les erreurs extrêmes dans la détermination des rotations, et les erreurs résultantes pour le pouvoir rotatoire.

Radiations.		Différence entre la rotation extrême d'une série et la rotation moyenne.	Epaisseur du quartz.	Erreur sur le pouvoir rotatoire.	Moyenne.
		′	mm		
E_1...	1re série...	2	5,809	0,005	0,010
	2e série...	5	Id.	0,013	
	3e série...	5	Id.	0,013	
	4e série...	3	3,762	0,008	
B_1...	1re série...	5	3,762	0,020	0,020
H_1...	1re série...	3 à 4	3,762	0,010	0,010
	2e série...	3	Id.	0,010	
K_1...	1re série...	4	5,809	0,010	0,010
	2e série...	7	Id.	0,015	
M_1...	1re série...	6	5,809	0,016	0,020
	2e série...	7	Id.	0,020	
	3e série...	7	Id.	0,020	
D_1...	1re série...	5	5,809	0,013	0,013
	2e série...	7	Id.	0,020	
	3e série...	4	Id.	0,010	
J_1...	1re série...	8	5,809	0,022	0,020
	2e série...	6	Id.	0,016	
C_1...	1re série...	7	9,571	0,010	0,010
	2e série...	5	Id.	0,008	
G_1...	1re série...	25	9,571	0,040	0,040

Nous croyons que l'erreur résultant des causes précédentes ne dépassera pas 0,02, excepté cependant pour la raie G_1 où l'erreur atteint 0,04.

Il semble donc résulter de ce qui précède, que toutes les rotations trouvées sont connues avec une erreur qui ne différera guère de 0°,10. Il faut excepter la radiation G_1, pour laquelle cette erreur ira jusqu'à 0,15 et même 0,2, si l'on tient compte de ce que, pour cette radiation, l'erreur de $\frac{5}{100}$ due à l'ouverture de la pile est trop faible.

Si l'on compare maintenant les résultats précédents aux résultats de Desains et à ceux de M. Carvallo, on constate :

1° Que la décroissance rapide, observée par Desains pour le pouvoir rotatoire, est tout à fait conforme à celle qu'on a trouvée. En effet, Desains, avec un prisme de flint et une lampe Bourbouze, a obtenu une rotation extrême de 0°,33. Cette rotation correspond, d'après lui, à une radiation symétrique du violet par rapport au rouge extrême. Comme d'ailleurs c'est la radiation extrême qu'il a étudiée, à cause de la faiblesse des déviations, il semble qu'on peut la placer à l'extrémité du spectre observable dans la lampe Bourbouze, c'est-à-dire vers $1^{\mu},9$. Or une formule, qui représente toutes mes observations, donne pour cette radiation une rotation tout à fait de même ordre que celle de Desains. Une comparaison plus précise ne peut malheureusement être tentée, car Desains n'a pas cité dans son Mémoire les constantes de son prisme.

En second lieu, si l'on compare les résultats obtenus à ceux de M. Carvallo, on trouve que ces derniers décroissent moins rapidement que les premiers. J'indiquerai les différences à la fin du travail. La comparaison s'effectue surtout au moyen de la formule que M. Carvallo indique comme représentant les observations pour les quatre radiations qu'il a étudiées. Jusqu'à la frange D_1 les diffé-

rences peuvent être mises sur le compte des erreurs d'observation faites de mon côté.

Mais, au delà de D_1, elles s'accroissent trop rapidement pour être interprétées de cette façon.

Ces différences tiennent, je crois, à plusieurs causes dont une tout à fait importante. M. Carvallo a opéré avec une fente de pile de largeur constante, en effectuant des corrections relatives à cette fente. Outre que ces corrections sont bien incertaines, ainsi qu'il le dit lui-même, la largeur de sa fente, qui est de $1^{mm},6$, est énorme vis-à-vis du développement des spectres d'un prisme de spath sur lesquels il a opéré. Les nombres qu'il donne en font foi. Il dit, en effet, dans son Mémoire, qu'il s'était adressé d'abord au spectre extraordinaire pour ses expériences définitives sur la dispersion rotatoire. Les premières expériences destinées à donner une indication approchée du pouvoir rotatoire semblaient plus nettes pour le spectre extraordinaire que pour le spectre ordinaire, bien que celui-ci fût plus étendu. Mais les expériences définitives lui ayant montré que les nombres obtenus avec le spectre extraordinaire étaient moins concordants que ceux du spectre ordinaire, il s'en est tenu à ce dernier.

La raison du désaccord est, d'après lui, que « la moindre ouverture de la pile embrasse dans le spectre extraordinaire peu dispersé, une étendue trop grande, et que la moindre erreur de calage de la pile répond à un changement trop grand de longueur d'onde ».

Or cette remarque peut être étendue du spectre ordinaire du spath à une dispersion plus grande et expliquer précisément le désaccord qui existe entre mes résultats et ceux de la formule de M. Carvallo pour la partie extrême du spectre.

Voici, en effet, un Tableau qu'il donne à la page 126 de son Mémoire, comme résultat d'une série d'essai.

Longueur d'onde.	Résultats obtenus avec le spectre extraordinaire. Quartz de $7^{mm},4$.	Résultats obtenus avec le spectre extraordinaire. Quartz de $8^{mm},2$.	Résultats obtenus sur le spectre ordinaire. Quartz de $8^{mm},2$.	Résultats définitifs obtenus avec le spectre ordinaire.	Calcul par sa formule.
$1^{\mu},08$....	$6^{\circ}.14$	$6^{\circ}.64$	$6^{\circ}.28$	$6^{\circ}.18$	$6^{\circ}.14$
1,45....	2.97	2.62	3.11	3.43	3.31
1,77....	2.77	2.86	2.14	2.28	2.17
2,15....	1.69	2.01	»	1.60	1.43

On voit que, sauf pour la radiation $1^{\mu},45$, tous les nombres du spectre extraordinaire sont supérieurs à ceux du spectre ordinaire. En particulier, si l'on ne considère que les deux dernières radiations qui seules nous intéressent, les différences sont bien du *même ordre de grandeur* que celles qui existent entre les nombres calculés et mes résultats expérimentaux. Il n'est pas non plus étonnant que les différences relatives à mes résultats s'accroissent du côté de l'extrême infra-rouge, car les radiations s'y resserrent de plus en plus.

Je crois donc que, si M. Carvallo avait opéré avec un spectre plus dispersé que l'ordinaire de spath, il aurait obtenu des nombres *plus petits* que ceux qu'il donne. La cause est dans la grande largeur de sa fente vis-à-vis d'un spectre peu étendu.

Les autres objections qu'on peut faire à son travail portent sur l'énorme différence qui existe entre les angles u ($u+45$ est angle d'un azimut d'observation avec la vibration émergente du quartz; ces angles ont au plus 2°) dont il prend la moyenne pour déterminer la rotation correspondante à $2^{\mu},14$, le seul exemple qu'il ait donné dans son Mémoire (ces différences vont jusqu'à $25'$ pour un angle moyen de 2°); sur l'importance des erreurs commises sur les déviations qu'il a observées, étant donnée la faiblesse de ces déviations; sur les erreurs provenant

de la variation de sa source, variation naturelle dans une lampe Bourbouze. Ces dernières remarques modifieraient l'approximation des résultats sans cependant expliquer les différences qui existent avec les miens.

ÉTUDE DE QUELQUES DÉRIVÉS DU CAMPHRE CYANÉ ET DE L'ÉTHER CAMPHOCARBONIQUE;

Par M. MINGUIN,
Chef des travaux chimiques à la Faculté des Sciences de Nancy (Institut chimique).

Parmi les nombreux dérivés du camphre préparés par M. Haller, il en est un, le camphre cyané ([1]), qui est particulièrement remarquable par la façon dont il se comporte vis-à-vis des agents chimiques. Il fournit un chapitre important de la chimie du camphre.

M. Haller a constaté que ce corps est soluble dans les alcalis et a attribué cette propriété à la présence du radical cyanogène qui imprimerait à la molécule un caractère acide.

Tant par ses recherches personnelles que par celles de ses élèves, M. Haller ([2]) a mis en évidence cette influence dans les éthers cyanacétique, cyanomalonique, acétocyanacétique, benzoylcyanacétique, cyanosuccinique, etc., et est ainsi arrivé à effectuer de nombreuses synthèses qui se traduisent par la substitution de différents radicaux à des atomes d'hydrogène voisins du cyanogène.

([1]) Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1879.

([2]) Haller, *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVI, p. 403. — Haller et Held, *ibid.*, t. XVII. — Barthe, Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1891. - Muller, *Comptes rendus*, t. CXII, p. 1139 et 1372; t. CXIV, p. 1204.

L'étude du cyanocamphre, qui forme le point de départ de ce travail, présente, comme celle du camphre d'ailleurs, le plus grand intérêt, étant donné qu'on arrive souvent à des résultats imprévus *a priori*.

La cause de ce fait doit être attribuée à l'obscurité qui règne encore sur la constitution de la molécule. Examinons d'abord les dérivés les plus importants obtenus par M. Haller avec ce cyanocamphre.

La potasse a fourni de l'acide hydroxycamphocarbonique ([1]); il y a eu hydratation et ensuite saponification de la fonction nitrile.

Ce même composé, traité par une solution concentrée d'acide chlorhydrique, donne naissance à de l'acide camphocarbonique ([2]), et, soumis à l'action de l'alcool chlorhydrique, fournit de l'éther camphocarbonique; ce qui permet de le considérer comme le nitrile de cet acide. Ayant repris depuis quelque temps l'étude du camphre cyané au point de vue de l'influence du radical négatif CAz, M. Haller est arrivé à obtenir les alcoylcyanocamphres ([3]).

L'action des méthylates et éthylates de sodium a fourni des corps résultant de la soudure intégrale de ces alcools au cyanocamphre ([4]). Ici encore la présence du radical cyanogène se fait sentir, car dans les mêmes conditions le camphre subit une simple réduction en se transformant en camphol ([5]). Sous la direction de M. Haller, j'ai entrepris le continuation de ses intéressants travaux sur le camphre cyané; j'ai préparé aussi quelques dérivés de l'éther camphocarbonique pour les comparer avec les dérivés cyanés.

([1]) Thèse de la Faculté des Sciences de Paris, 1879.
([2]) Expériences inédites.
([3]) *Comptes rendus*, t. CXIII, p. 55.
([4]) *Comptes rendus*, t. CIX, p. 68, 112.
([5]) Haller, *Soc. chimique*, t. V, p. 932.

Avant d'exposer ces recherches, j'ai à cœur de remercier publiquement mon savant maître pour les conseils bienveillants qu'il n'a cessé de me prodiguer et de témoigner à mon professeur dévoué la plus profonde reconnaissance et l'affection la plus respectueuse.

Ce travail comprendra quatre Parties :

Le premier Mémoire sera consacré à l'étude de l'action de certains alcoolates aromatiques et phénates sur le camphre cyané.

Acide cyanocampholique. Éthers de l'acide cyanocampholique. Acide cyanohydroxycamphocarbamique. Considérations sur la constitution de ces acides.

Dans le deuxième Mémoire on décrira quelques composés azoïques du camphre cyané.

Le troisième Mémoire comprendra l'action du benzylate de sodium et du phénate de sodium sur l'éther camphocarbonique. Hydroxycamphocarbonate de benzyle neutre et acide. Acide phénylhydroxycamphocarbonique et son éther phénylique.

Dans le quatrième Mémoire, nous traiterons du camphocarbonate de méthyle et de quelques dérivés de substitution de l'éther camphocarbonique. Méthylcamphocarbonate de méthyle et d'éthyle. Camphre méthylé.

Enfin quelques conclusions termineront cette étude.

ACTION DU BENZYLATE DE SODIUM SUR LE CAMPHRE CYANÉ.

Cyanocampholate de benzyle : $C^8H^{14}\begin{cases} CH^2CAz \\ CO^2C^7H^7. \end{cases}$

Le benzylate de sodium agit autrement sur le camphre que les alcoolates de sodium de la série saturée. Il était intéressant de rechercher s'il en serait de même avec le camphre cyané.

On a chauffé en tubes scellés à 200° pendant vingt-

quatre heures du camphre cyané avec de l'alcool benzylique sodé. Dans chaque tube on a introduit 10gr de camphre cyané, 25 à 30cc d'alcool benzylique sur lequel on a fait réagir 0gr,5 de sodium.

En ouvrant les tubes on n'a pas constaté de pression.

Le contenu qui, la plupart du temps, a pris l'aspect d'une masse buryteuse, est traité par l'eau.

Le tout se résout en une huile qu'on reprend par l'éther.

La solution éthérée est lavée plusieurs fois avec de la potasse un peu chaude afin d'enlever le camphre cyané non entré en réaction. On dessèche sur du chlorure de calcium et l'on rectifie. L'éther distille d'abord; l'alcool benzylique passe ensuite et il reste dans le rectificateur un produit très impur, imprégné de matières visqueuses, qui se solidifie par refroidissement. On le purifie par des cristallisations répétées dans l'éther ou mieux dans le toluène. On obtient ainsi un corps solide cristallisé en belles lames transparentes, fondant à 70°-71°. L'éther, les alcools méthylique, éthylique, propylique le dissolvent difficilement à froid, plus facilement à chaud. Il est très soluble dans le benzène et le toluène. Le rendement en produit pur a été de 30gr pour 50gr de camphre cyané employé.

Pouvoir rotatoire dans le toluène.

2gr,150 de ce corps ont été dissous dans 10cc, c'est-à-dire une molécule dans un litre.

Angle observé au polarimètre avec un tube de 10cm :

$$\alpha = +12°15',$$

$$\alpha_D = \frac{\alpha v}{pl} = +43°8.$$

ANALYSES DU CORPS OBTENU.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	Calculé pour $C^{14}H^{23}AzO^2$.
Poids de la substance.	0,2823	0,2219	»
Trouvé : CO^2........	0,7845	0,6163	»
» H^2O........	0,2159	0,1615	»
Soit C pour 100......	75,75	75,61	75,78
Soit H pour 100......	8,5	8,33	8,07

Dosage d'azote.

		Calculé.
Poids de la substance.	0,200	»
Trouvé : Az.........	0,0910	»
Soit Az pour 100.....	4,55	4,91

Suivant qu'on adopte l'interprétation donnée par M. Haller ([1]) au sujet de la formation des corps analogues provenant de l'action des alcoolates $C^nH^{2n+1}+ONa$ sur le camphre cyané, ou celle de M. Friedel ([2]), ce corps aura l'une ou l'autre des formules :

```
        CH³                        CH³
        |                          |
        CO C⁷H⁷                    CH
      /    \                     /    \
H²C         CO            H²C          CO²C⁷H⁷
 |           |              |            |
H²C         CHCAz          HC           CH²CAz
      \    /                  \\     /
        CH                       C
        |                        |
        C³H⁷                     C³H⁷
```

Formule de M. Friedel. Formule de M. Haller.

Il est à remarquer qu'une trace de sodium suffit pour opérer la transformation presque intégrale du camphre

([1]) *Comptes rendus*, t. CIX, p. 71 et 112.
([2]) *Dict. Wurtz*, 2e supp., p. 935.

cyané, tandis que l'alcool n'agit pas. Le sodium jouerait donc un rôle intermédiaire qu'on pourrait représenter par les équations suivantes :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CHCAz\\ \;|\\ CO\end{array}\right. + C^7H^7ONa = C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CHNaCAz\\ CO^2C^7H^7\end{array}\right.$$

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CHNaCAz\\ CO^2C^7H^7\end{array}\right. + C^7H^7OH = C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH^2CAz\\ CO^2C^7H^7\end{array}\right. + C^7H^7ONa.$$

ACTION DE LA POTASSE.

Ce corps soumis à l'action d'une solution alcoolique de potasse à 100° ne subit aucune altération, même après quatre jours de traitement.

En tubes scellés à 150° il y a formation d'acide hydroxycamphocarbonique.

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH^2CAz\\ CO^2C^7H^7\end{array}\right. + 2KOH + H^2O$$

$$= C^2H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH^2COOH\\ COOH\end{array}\right. + AzH^3 + C^7H^7OH.$$

Cet acide hydroxycamphocarbonique est identique à celui que M. Haller a obtenu dans la saponification du camphre cyané.

Point de fusion	230°-232°
Pouvoir rotatoire............	$\alpha_D = +60°$

ACTION DE L'ACIDE CHLORHYDRIQUE.

On fait bouillir ce même composé au réfrigérant ascendant avec de l'acide chlorhydrique concentré. Le produit fond, puis devient pâteux; finalement, après trois ou

quatre jours, il forme une masse complètement solide. On a eu soin d'ajouter de l'acide de temps en temps. On évapore au bain-marie : puis le résidu est traité par du carbonate de sodium. On filtre et l'on précipite par de l'acide sulfurique étendu. On reprend par l'éther. L'évaporation de la solution éthérée donne de l'acide hydroxycamphocarbonique. Point de fusion 230°-232°. On a constaté la formation de chlorure de benzyle. Ce corps n'a pas été isolé; mais son odeur caractéristique a permis d'affirmer sa présence.

ACTION DU PHÉNATE DE SODIUM SUR LE CAMPHRE CYANÉ.

Cyanocampholate de phényle : $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH^2CAz\\CO^2C^6H^5.\end{matrix}\right.$

En raison de la fonction spéciale des phénols, il était intéressant de voir comment se comportent ces corps vis-à-vis du camphre cyané.

On a chauffé pendant vingt-quatre heures en tubes scellés à 200°-220° 10gr de camphre cyané mélangé avec 15gr d'acide phénique ayant dissous 0gr,5 de sodium. Ici, comme avec le benzylate, on peut faire varier les quantités de sodium.

Voici le mode opératoire adopté pour le remplissage des tubes : on commence par introduire l'acide phénique cristallisé; on le fait fondre et l'on projette le sodium en petits morceaux. Si la dissolution ne s'opère pas immédiatement, on la provoque en chauffant un peu. Il se produit une vive réaction donnant naissance à du phénol sodé qui englobe quelques petits morceaux de sodium. A l'aide d'un agitateur, on écrase la partie solide et en élevant la température on amène la masse à l'état liquide. On introduit alors le camphre cyané et l'on ferme les tubes. J'ai

remarqué que ces précautions étaient indispensables à la bonne réussite de l'opération.

Le contenu des tubes a l'aspect d'une masse vitreuse colorée. Pour retirer le produit on introduit de l'eau et l'on chauffe. Le tout est repris par de l'éther. La solution éthérée est lavée plusieurs fois avec de la potasse un peu chaude. On met dessécher sur du chlorure de calcium et l'on distille. A 265°-270°, sous une pression de 4^{cm} de mercure, passe une huile très visqueuse colorée en brun; insoluble dans la potasse. Refroidie par du chlorure de méthyle, cette huile se solidifie sans prendre l'aspect cristallin.

Pouvoir rotatoire dans l'alcool.

$0^{gr},7$ de substance dans 10^{cc} d'alcool.
Angle observé avec un tube de 10^{cm}.

$$\alpha = +1°52',$$
$$\alpha_D = +26°,66.$$

Par suite de la coloration du produit il n'a pas été possible d'employer une liqueur plus concentrée.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	Calculé pour $C^{17}H^{21}O^2Az$.
Poids de la substance.	0,1962	0,2556	»
Trouvé : CO^2........	0,5418	0,7062	»
» H^2O........	0,1467	0,1894	»
Soit C pour 100......	75,30	75,34	75,27
Soit H pour 100......	8,30	8,22	7,74

Dosage d'azote.

		Calculé.
Poids de la substance.	0,3010	»
Trouvé : Az.........	0,0158	»
Az pour 100.........	5,12	5,16

Le phénol, comme l'alcool benzylique, s'est donc soudé intégralement au camphre cyané.

Action de la potasse. — Traité par de la potasse aqueuse en excès, le corps précédent a donné de l'acide hydroxycamphocarbonique et de l'acide phénique avec dégagement d'ammoniaque. Pour séparer et caractériser l'acide et le phénol, on les met tous deux en liberté en ajoutant de l'acide sulfurique étendu.

En traitant le précipité par du carbonate d'ammoniaque, on enlève seulement l'acide hydroxycamphocarbonique.

Ce dernier, reprécipité, a été reconnu à son point de fusion 230° et à son pouvoir rotatoir $\alpha_D = +60°$. L'acide phénique a été caractérisé en traitant sa solution aqueuse par de l'eau de brome qui a fourni un abondant précipité blanc de phénol tribromé.

ACTION DU NAPHTOL SODÉ (β) SUR LE CAMPHRE CYANÉ.

Cyanocampholate de naphtyle : $C^8H^{14}\begin{cases} CH^2Az \\ CO^2C^{10}H^7. \end{cases}$

10^{gr} de naphtol (β) sur lequel on avait fait réagir 0^{gr},5 de sodium ont été chauffés avec 10^{gr} de camphre cyané à 200° pendant vingt-quatre heures.

La masse, en se refroidissant, devient excessivement visqueuse. On la traite par l'eau chaude et on lui fait subir le même traitement que dans le cas du phénate de sodium.

La solution éthérée, mise à dessécher sur du chlorure de calcium, abandonne déjà un produit cristallisé. Soumise à l'évaporation spontanée, cette solution fournit de petits cristaux qu'il est difficile de rendre complètement blancs. On purifie ce corps par des cristallisations dans l'éther bouillant ou le toluène froid.

La réaction est loin d'être complète ; il se forme toujours des matières résineuses. Pour 40^{gr} de camphre cyané

employés on a retiré seulement 10gr de produit pur. Soumis à l'analyse, ce corps a donné les résultats suivants :

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	Calculé pour $C^{21}H^{23}O^{2}Az$.
Poids de la substance..	0,2181	»
Trouvé : CO^2.........	0,6296	»
» H^2O........	0,1457	»
Soit C pour 100.......	78,72	78,50
Soit H pour 100.......	7,42	7,16

Dosage d'azote.

Poids de la substance..	0,3014	»
Trouvé : Az...........	0,0127	»
Az pour 100...........	4,19	4,36

Le corps se présente sous la forme de petits cristaux non transparents, légèrement grisâtres, fusibles à 117°, insolubles dans la potasse. Il est peu soluble à froid dans l'éther et dans l'alcool; le toluène le dissout assez facilement.

Pouvoir rotatoire dans le toluène.

1gr,60 dans 10cc, c'est-à-dire une $\frac{1}{2}$ molécule dans un litre.

Tube de 10cm. Angle observé :

$$\alpha = +\ 2^\circ 50',$$
$$\alpha_D = +17^\circ,1.$$

Comme les dérivés précédents, traité par la potasse, il doit régénérer le naphtol et fournir de l'acide hydroxycamphocarbonique. C'est ce que l'expérience a confirmé. On a introduit ce dérivé dans un ballon avec un excès de potasse aqueuse et l'on a fait bouillir au réfrigérant ascendant jusqu'à cessation de dégagement d'ammoniaque.

Additionnée d'acide sulfurique étendu, la solution a donné un précipité formé par un mélange de naphtol et d'acide hydroxycamphocarbonique. Pour les séparer, on a traité la masse par de l'eau bouillante : celle-ci dissout très peu d'acide hydroxycamphocarbonique et dissout bien le naphtol qui se dépose par refroidissement. On a pris le point de fusion du naphtol (β) régénéré 120°-122°.

Acide cyanocampholique : $C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH^2CAz\\COOH\end{matrix}\right.$.

Dans l'action du benzylate, du phénate et du naphtate de sodium sur le camphre cyané, il n'a pas été question d'un corps qui se trouvait dans les eaux de lavage et dans la potasse. Ces eaux renferment en effet, outre le camphre cyané, un nouveau produit qu'on a isolé de la façon suivante : on neutralise la solution par de l'acide sulfurique étendu; le précipité formé est traité par du carbonate de sodium qui ne dissout pas le camphre cyané. Cette nouvelle solution traitée par un acide fournit un corps qui, cristallisé dans l'éther et soumis à l'analyse, répond à la formule

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{matrix}CH^2CAz\\COOH\end{matrix}\right.$$

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	Calculé pour $C^{11}H^{17}O^2Az$.
Poids de la substance...	0,2583	0,2580	»
Trouvé : CO^2...........	0,6355	0,6403	»
» H^2O..........	0,2101	0,2025	»
Soit C pour 100........	67,09	67,60	67,69
Soit H pour 100........	9,03	8,72	8,71

Dosage d'azote.

		Calculé.
Poids de la substance.....	0,2321	»
Trouvé : Az..............	0,0161	»
Az pour 100..............	6,93	7,17

Ayant trouvé cet acide dans les eaux de lavage provenant de la préparation des trois dérivés cyanés que nous venons de décrire, nous avons répété la préparation des composés analogues obtenus par M. Haller :

$$C^8H^{14}\begin{cases} CH^2CAz \\ CO^2CH^3 \end{cases} \qquad C^8H^{14}\begin{cases} CH^2CAz \\ CO^2C^2H^5 \end{cases}$$

et toujours nous avons obtenu l'acide cyanocampholique. Nous préparons maintenant cet acide de la façon suivante : on dissout du camphre cyané dans de la potasse alcoolique et l'on abandonne la solution à une douce chaleur pendant dix minutes environ. On précipite par l'eau et l'on reprend par l'éther. La solution éthérée, desséchée sur du chlorure de calcium et soumise à l'évaporation spontanée, abandonne des cristaux d'acide cyanocampholique.

Le rendement est théorique.

Cet acide résulte d'une hydratation du camphre cyané. Il peut être considéré comme de l'acide campholique dans lequel un atome d'hydrogène a été remplacé par le radical cyanogène. On peut le considérer aussi comme le mononitrile de l'acide hydroxycamphocarbonique.

La solution éthérée ou alcoolique de ce corps, soumise à l'évaporation lente, abandonne des cristaux transparents d'assez grandes dimensions. On n'a cependant pas pu déterminer la forme cristalline, à cause du peu de netteté des faces. Cet acide cyané fond à 164°. Il est assez soluble à froid dans l'éther, l'alcool, le toluène. Il est plus soluble à chaud.

Pouvoir rotatoire dans l'alcool.

$1^{gr}.95$ ont été dissous dans 20^{cc} ($\frac{1}{2}$ molécule dans un litre).

Angle observé :

$$\alpha = -\ 6°18',$$
$$\alpha_D = +\ 64°.41.$$

Traité par la potasse au réfrigérant ascendant, il donne naissance à de l'acide hydroxycamphocarbonique avec dégagement d'ammoniaque.

Cyanocampholate de sodium : $C^{11}H^{16}O^2NaAz + 1\frac{1}{2}H^2O$.

Ce sel se prépare en dissolvant l'acide dans une solution de carbonate de sodium. On évapore à siccité et l'on reprend par l'alcool; le sel organique se dissout, tandis que le carbonate de sodium reste insoluble.

Le résidu, provenant de l'évaporation de la solution alcoolique, est repris par l'eau. On fait cristalliser dans le vide en présence d'acide sulfurique. On obtient une masse sirupeuse qui se solidifie à la longue; ce n'est qu'au bout d'un temps très long que le corps devient blanc et friable. Chauffé, il commence par fondre dans son eau de cristallisation et, quand il est anhydre, il prend une teinte jaunâtre.

C'est ce corps ayant séjourné longuement au-dessus de l'acide sulfurique qui a été soumis à l'analyse.

Dosage de sodium.

		Calculé pour $C^{11}H^{16}O^2NaAz + 1\frac{1}{2}H^2O$.
Poids de la substance..	0,3707	»
Trouvé : Na^2SO^4......	0,1077	»
Soit Na pour 100......	9,41	9,42

Dosage direct de l'eau.

Poids de la substance	0,8332
Perte après 24 heures à 110°	0,094

Ce qui correspond à 11,28 pour 100 d'eau.
La théorie exige pour le sel avec $1\frac{1}{2}$ molécule d'eau 11,06.

Pouvoir rotatoire.

$1^{gr},72$ dans 10^{cc} cubes d'alcool. Tube de 10^{cm}.
Angle observé :

$$\alpha = + 8°30',$$
$$\alpha_D = + 52°,47.$$

Cyanocampholate de cuivre : $C^{22}H^{32}O^4Az^2Cu + H^2O$.

Ce sel s'obtient par double décomposition entre le sel de sodium et le sulfate de cuivre. C'est une poudre cristalline d'un beau vert devenant bleue quand on la chauffe vers 110°. Ce corps est insoluble dans l'eau bouillante, un peu soluble dans l'alcool étendu.

Le corps, desséché dans le vide en présence de l'acide sulfurique, a donné à l'analyse les résultats suivants :

Dosage du cuivre.

	I.	II.	Calculé pour $C^{22}H^{32}O^4Az^2Cu + H^2O$.
Poids de la substance.	0,2486	0,258	»
Trouvé : CuO	0,0429	0,042	»
Soit Cu pour 100	13,74	12,98	13,43

Dosage direct de l'eau.

		Théorie.
Poids de la substance	0,3781	»
Perte après 48 heures à 110°	0,0167	»
Ce qui correspond à 4,40 p. 100 d'eau..		4,11

Cyanocampholate de plomb : $C^{22}H^{32}O^4Az^2Pb$.

Ce sel s'obtient également par double décomposition entre le sel de sodium et l'acétate de plomb. Il se présente sous la forme d'une poudre blanche qui a été desséchée en présence de l'acide sulfurique. Quand on le calcine, on perçoit très nettement l'odeur de camphre.

Dosage du plomb.

	I.	II.	Calculé pour $C^{22}H^{32}O^4Az^2Pb$.
Poids de la substance..	0,3672	0,2728	»
Trouvé PbO..........	0,1376	0,103	»
Soit Pb pour 100......	34,77	34,87	34,68

On a vérifié directement que ce sel ne contient pas d'eau.

Cyanocampholate de baryum: $C^{22}H^{32}O^4Az^2Ba + 6H^2O$.

Le sel de baryum s'obtient en faisant digérer l'acide à 100° avec de l'eau et du carbonate de baryum jusqu'à neutralité au tournesol. La solution filtrée est évaporée dans le vide. On obtient ainsi des aiguilles blanches enchevêtrées, non transparentes.

L'analyse de ce corps, desséché entre des doubles de papier, a donné les résultats suivants :

Dosage du baryum.

	I.	II.	Calculé pour $C^{22}H^{32}O^4Az^2Ba + 6H^2O$.
Poids de la substance.	0,7767	0,307	»
Trouvé : $BaSO^4$.....	0,2823	0,11	»
Soit Ba pour 100	21,37	21,06	21,6

Dosage direct de l'eau.

		Théorie.
Poids de la substance..............	0,4817	»
Perte d'eau entre 110°-120°..........	0,0832	»
Ce qui correspond à 17,27 p. 100....		17,06

Si l'on place la substance au-dessus de l'acide sulfurique, elle perd de l'eau et avec le temps l'abandonne presque complètement.

Pouvoir rotatoire.

$0^{gr},9695$ dans 10^{cc} d'eau distillée. Tube de 10^{cc}.
Angle observé :

$$\alpha = +\ 6^\circ 5',$$
$$\alpha_D = +\ 67^\circ,4.$$

Le cyanocampholate d'argent, obtenu par précipitation du sel de sodium par l'azotate d'argent, se présente sous la forme d'une poudre cristalline blanche qui noircit rapidement à la lumière. Ce sel n'a pas été analysé.

Si l'on se reporte aux hydroxycamphocarbonates obtenus par M. Haller ([1]), on remarque, au point de vue des propriétés, une grande analogie entre ceux-ci et ceux que je viens de décrire.

En effet, le cyanocampholate de sodium, comme on l'a dit plus haut, se présente sous une forme pâteuse et ne devient friable qu'après un séjour assez long dans une atmosphère sèche. L'hydroxycamphocarbonate de sodium se conduit absolument de la même façon.

Le cyanocampholate de cuivre est une poudre verte qui devient bleue quand on la chauffe. Il en est de même de l'hydroxycamphocarbonate de cuivre.

Le cyanocampholate de plomb dégage une odeur de

([1]) Thèse de la Faculté des Sciences de Paris.

camphre quand on le calcine modérément. La calcination de l'hydroxycamphocarbonate donne les mêmes résultats.

Enfin les deux sels de baryum se présentent sous le même aspect et cristallisent avec le même nombre de molécules d'eau.

ACTION DE L'ISOCYANATE DE PHÉNYLE SUR L'ACIDE CYANOCAMPHOLIQUE à 100°.

On a chauffé à 100°, en tubes scellés, molécules égales de carbanile et d'acide cyanocampholique. Les résultats obtenus dépendent de la durée de la chauffe.

En ouvrant les tubes, on a toujours constaté une pression résultant de la formation d'acide carbonique pendant la réaction.

Le contenu des tubes est traité de la façon suivante :

On fait bouillir pendant quelques instants avec de l'eau et du carbonate de sodium. La solution filtrée, traitée par un acide, fournit de l'acide cyanocampholique; preuve que la réaction n'a pas été complète. Le résidu, traité par l'alcool bouillant, fournit par refroidissement des petits cristaux formés de trois composés différents :

1° Un anhydride de l'acide cyanocampholique; combinaison de deux molécules d'acide cyanocampholique avec élimination d'une molécule d'eau;

2° Une anilide qu'on obtient plus facilement à 150°, c'est-à-dire la combinaison de l'acide avec l'isocyanate et élimination d'acide carbonique;

3° De la diphénylurée symétrique;

On élimine à peu près totalement la diphénylurée en lavant le produit avec du benzène bouillant dans lequel ce corps est à peu près insoluble. L'anhydride et l'anilide sont séparés par des cristallisations fractionnées dans l'alcool.

La quantité d'anilide formée est d'autant plus grande que le mélange a été soumis plus longtemps à la température de 100°. A la longue, la presque totalité du produit est formée par ce composé.

Dosage du carbone et de l'hydrogène de l'anhydride.

	I.	II.	Calculé pour $C^{22}H^{32}O^{3}Az^{2}$.
Poids de la substance...	0,1816	0,2407	»
Trouvé : CO^2..........	0,475	0,6292	»
— H^2O..........	0,1430	0,1861	»
Soit C pour 100.......	71,32	71,28	70,96
Soit H pour 100.......	8,74	8,59	8,60

Dosage d'azote.

		Calculé.
Poids de la substance.	0,1872	»
Trouvé : Az..........	0,0143	»
Az pour 100.........	7,64	7,53

ACTION DE L'ISOCYANATE DE PHÉNYLE SUR L'ACIDE CYANOCAMPHOLIQUE A 150°-160°.

Un mélange à molécules égales de ces deux corps a été chauffé en tubes scellés pendant vingt-quatre heures à la température de 150°. On a constaté une forte pression dans les tubes; le gaz recueilli est de l'acide carbonique.

Le produit de la réaction est traité par de l'eau chaude additionnée d'un peu de carbonate de sodium. Ce traitement enlève l'acide cyanocampholique qui pourrait ne pas être entré en réaction et de plus transforme l'isocyanate en excès, en diphénylurée. En opérant comme on vient de l'indiquer, on a constaté que la réaction est com-

plète. Le résidu est repris par l'alcool bouillant qui, par refroidissement, laisse déposer des cristaux blancs fondant à 162°-163°, peu solubles à froid dans l'alcool, le benzène, e toluène, plus solubles à chaud dans ces différents dissolvants.

L'analyse de ce corps montre qu'il est formé par la soudure de l'isocyanate avec départ d'acide carbonique.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	Calculé pour $C^{17}H^{22}OAz^2$.
Poids de la substance.	0,242	»
Trouvé : CO^2	0,6693	»
— H^2O	0,1822	»
Soit C pour 100......	75,44	75,55
Soit H pour 100......	8,36	8,14

Dosage d'azote.

Poids de la substance.	0,226	»
Az à 11°, pression 758.	20cc,2	»
Soit Az pour 100.....	10,62	10,72

Acide hydroxycamphocarbamique : $C^8H^{14}\begin{cases} CH^2COAzH^2 \\ COOH. \end{cases}$

Nous avons dit précédemment qu'en faisant digérer pendant quelques minutes du camphre cyané avec de la potasse en solution alcoolique, on obtenait de l'acide cyanocampholique. Si l'on fait bouillir cette solution, ou même la solution potassique d'acide cyanocampholique jusqu'à dégagement d'ammoniaque, on obtient un nouvel acide azoté, insoluble dans l'éther, soluble dans l'alcool et dans l'eau bouillante. Cet acide est souvent souillé par un peu

d'acide cyanocampholique et d'acide hydroxycamphocarbonique. On se débarrasse de ces deux derniers par un lavage à l'éther. Ce corps, cristallisé au sein d'une dissolution alcoolique, fond à 205°-210°.

Pouvoir rotatoire dans l'alcool.

$0^{gr},918$ ont été dissous dans 10^{cc}. Tube de 10^{cc}.
Angle observé :

$$\alpha = + 5^\circ 50'$$
$$\alpha_D = + 63^\circ,5$$

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

		Calculé pour $C^{11}H^{19}O^3Az$.
Poids de la substance.	0,2783	»
Trouvé : CO^2........	0,630	»
— H^2O........	0,2210	»
Soit C pour 100.....	61,73	61,97
Soit H pour 100.....	8,83	8,92

Dosage d'azote.

		Théorie.
Poids de la substance.	0,2159	»
Vol. Az. Temp. 12°...	$12^{cc},3$	»
Az pour 100.........	6,55	6,56

Traité par la potasse au réfrigérant ascendant jusqu'au moment où le dégagement d'ammoniaque cesse, cet acide hydroxycamphocarbamique donne de l'acide hydroxycamphocarbonique. Nous pouvons le considérer comme la monamide de ce dernier acide. La fonction nitrile de l'acide cyanocampholique s'est changée, sous l'influence de la potasse, d'abord en fonction amide, puis en fonction acide. D'ailleurs, cette transformation, essayée sur d'autres

nitriles (benzonitrile, cyanure de benzyle), a parfaitement réussi.

En résumé, la formation de l'acide hydroxycamphocarbonique en partant du camphre cyané comprend trois phases :

1re Hydratation : addition d'une molécule d'eau ; acide cyanocampholique.

2e Hydratation : transformation du nitrile en amide ; acide hydroxycamphocarbamique.

3e Hydratation : changement de l'amide en acide ; acide hydroxycamphocarbonique.

FONCTION ET CONSTITUTION DE L'ACIDE CYANOCAMPHOLIQUE.

La propriété que possède l'acide cyanocampholique de fournir de l'acide hydroxycamphocarbonique sous l'influence de la potasse nous conduit à le considérer comme le mononitrile de ce dernier acide. Sa fonction ainsi que sa constitution dépendront par conséquent de celles qu'on attribuera à l'acide hydroxycamphocarbonique. Or M. Haller considère cet acide comme un composé dicarboxylé et lui attribue la formule de constitution I ; tandis que M. Friedel l'envisage comme un acide alcool de la forme II, constitution analogue à celle que ce savant attribue à l'acide camphorique. Le groupement COH devient acide par suite du voisinage de CO.

```
         CH³                        CH³
         |                          |
         CH                         COH
        /  \                       /  \
  CH²       COOH             H²C       CO
   |                          |         |
  CH        CH²COOH          H²C       CH.CO²H
     \\   /                      \    /
       C                          CH
       |                          |
      C³H⁷                       C³H⁷
       I.                         II.
```

En adoptant l'une ou l'autre manière de voir, l'acide cyanocampholique aurait l'une ou l'autre des formules

```
        CH3                         CH3
         |                           |
        CH                          COH
      /    \                      /    \
  CH2        COOH             H2C        CO
    |                           |         |
  CH          CH2CAz          H2C        CHCAz
     \\     /                    \      /
        C                          CH
        |                           |
       C3H7                        C3H7
```

Pour nous rendre compte si cette molécule a bien la formule indiquée par M. Friedel, nous avons essayé d'en préparer la phénylurétbane comme M. Haller l'a fait avec les acides campholique et camphorique ([1]), les éthers camphoriques et les éthers acides de l'acide hydroxycamphocarbonique. Disons de suite que, dans aucun de ces essais, M. Haller n'a réussi à obtenir une combinaison de l'isocyanate de phényle avec les acides mis en expérience. Le carbanile agit d'abord comme déshydratant et fournit l'anhydride de l'acide étudié et de la diphénylurée symétrique ([1]).

Dans certains cas (acide benzoïque, toluique, campholique, camphorique), l'urée obtenue réagit sur l'anhydride formé pour donner naissance à une anilide et à de l'acide carbonique. On peut traduire ces réactions par les équations suivantes :

$$RCOOH + 2\,COAzC^6H^5 = CO^2 + CO\left\langle\begin{matrix}AzHC^6H^5\\AzHC^6H^5\end{matrix}\right. + \left.\begin{matrix}RCO\\RCO\end{matrix}\right\rangle O$$

$$\left.\begin{matrix}RCO\\RCO\end{matrix}\right\rangle O + CO\left\langle\begin{matrix}AzHC^6H^5\\AzHC^6H^5\end{matrix}\right. = CO^2 + 2\,RCOAzHC^6H^5.$$

Les essais tentés par nous dans cette voie nous ont conduit à des résultats analogues.

([1]) HALLER, *Experiences inédites.*

Dans une première phase de l'opération, il se forme un anhydride de l'acide cyanocampholique et de la diphénylurée symétrique qui, si on élève la température, réagissent l'un sur l'autre pour donner naissance à l'anilide cyanocampholique.

$$2\,C^8H^{14}\begin{cases}CH^2CAz\\COOH\end{cases} + 2\,CO\,Az\,C^6H^5$$

$$= CO^2 - CO\begin{cases}AzHC^6H^5\\AzHC^6H^5\end{cases} + \begin{matrix}C^8H^{14}\begin{cases}CH^2CAz\\CO\end{cases}\\ \quad\quad\quad\; >O\\ C^8H^{14}\begin{cases}CO\\CH^2CAz\end{cases}\end{matrix}$$

$$\begin{matrix}C^8H^{14}\begin{cases}CH^2CAz\\CO\end{cases}\\ \quad\quad\quad\; >O\\ C^8H^{14}\begin{cases}CO\\CH^2CAz\end{cases}\end{matrix} + CO\begin{cases}AzHC^6H^5\\AzHC^6H^5\end{cases}$$

$$= CO^2 + 2\left(C^8H^{14}\begin{cases}CH^2CAz\\CO\,AzHC^6H^5\end{cases}\right)$$

Il semble donc, vu l'analogie de réactions qui existe entre cet acide et les acides benzoïque, toluique, campholique et camphorique étudiés par M. Haller, que l'acide cyanocampholique renferme un groupement carboxylique.

Cependant, je crois qu'il serait prématuré de considérer l'une ou l'autre des formules proposées comme définitives. Toutes les deux sont plausibles et il existe pour l'une comme pour l'autre des faits qui militent en leur faveur. Ainsi, il se pourrait que l'hydroxyle du groupement COH, grâce au voisinage de CO, jouît d'une propriété spéciale et se comportât comme l'hydroxyle de COOH.

Des réactions nouvelles seules permettront de trancher la question.

DÉRIVÉS AZOIQUES DU CAMPHRE CYANÉ.

Il résulte des recherches de M. Haller ([1]) que le camphre cyané est susceptible d'échanger un atome d'hydrogène contre des métaux alcalins, et partant contre des radicaux alcooliques et acides, pour fournir des dérivés qui, par l'ensemble de leurs propriétés, se comportent comme des corps de la formule

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C\,CAz\\ \ \|\\ CO\,R.\end{array}\right.$$

Nous démontrerons plus loin que l'éther camphocarbonique, dont le camphre cyané est le nitrile correspondant, peut également échanger un atome d'hydrogène contre des radicaux pour donner naissance à des composés dans lesquels le radical substitué occupe une autre position

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C\left\langle\begin{array}{l}R\\ CO\,OC^2H^5.\end{array}\right.\\ |\\ CO\end{array}\right.$$

D'autre part, M. Haller ([2]) a fait voir récemment que les camphocarbonates de méthyle et d'éthyle, traités par des alcoolates de sodium et du chlorure de diazobenzène, fournissaient des dérivés auxquels il attribue provisoirement la formule

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}C\left\langle\begin{array}{l}Az^2C^6H^5\\ CO^2R.\end{array}\right.\\ |\\ CO\end{array}\right.$$

La différence de constitution qui existe entre les dérivés

([1]) *Comptes rendus*, t. CXV, p. 97.

([2]) *Ibid.*, t. CXV, p. 97.

alcoylés du cyanocamphre et ceux de l'éther camphocarbonique, nous a conduit à faire des essais en vue de la préparation des dérivés azoïques du camphre cyané. La formation de ces composés azoïques, comme celle des éthers benzèneazocamphocarboniques, présente d'ailleurs un certain intérêt au point de vue théorique.

On sait que les dérivés sodés des corps de la forme $\overline{R}.CH^2.\overline{R'}$ [R et R' étant des radicaux négatifs] sont susceptibles d'opérer la double décomposition avec les chlorures diazoïques pour donner naissance à des composés auxquels on attribuait primitivement la formule générale

$$\begin{array}{c}\overline{R} - CH - \overline{R'} \\ | \\ Az^2 C^6 H^5.\end{array}$$

On connaissait ainsi les éthers benzèneazomalonique, benzèneazoacétique, etc.

$$C^6H^5Az^2CH\begin{cases}CO^2C^2H^5 \\ CO^2C^2H^5,\end{cases} \qquad C^6H^5Az^2CH\begin{cases}CO\,CH^3 \\ CO^2C^2H^5.\end{cases}$$

Mais à la suite des recherches de M. Richard Meyer (1) sur le dérivé malonique, recherches desquelles il est résulté que ce corps était identique à l'hydrazone de l'éther mésoxalique

$$\begin{array}{l}C^6H^5Az.Az = C\begin{cases}CO^2C^2H^5 \\ CO^2C^2H^5,\end{cases} \\ \qquad\quad | \\ \qquad\quad H\end{array}$$

on reprit l'étude de ces composés. C'est ainsi que M. V. Meyer (2), en se basant sur l'insolubilité de l'éther ben-

(1) *Sitzungsberichte der Münchener. Chem. Gesellschaft*, 1er juillet 1887. *Chem. Zeitung*, n° 55, p. 836. — *Deut. Chem. Ges.*, t. XXI, p. 118; t. XXIV, p. 1241.

(2) *Deut. Chem. Ges.*, t. XXI, p. 12.

zèneazoacétoacétique dans les alcalis, conclut également à la formule hydrazonique pour ce corps

$$C^6H^5.\underset{\underset{H}{|}}{Az}.Az = C\begin{cases} CO\,CH^3 \\ CO^2\,C^2H^5. \end{cases}$$

MM. Japp et Klingemann [1] prouvèrent d'autre part que la benzèneazoacétone de MM. Richter et Munzer [2] était une hydrazone de la formule

$$C^6H^5\underset{\underset{H}{|}}{Az} - Az{:}CH.CO.CH^3$$

et non le dérivé azoïque

$$C^6H^5.Az{:}Az.CH^2.CO.CH^3.$$

On continue cependant à admettre la formule azoïque

$$C^6H^5Az^2CH\begin{cases} Az\,O^2 \\ CH^3, \end{cases}$$

pour le produit obtenu dans le traitement du nitroéthane sodé par le chlorure de diazobenzène [3].

A part cette exception, il semble donc que les dérivés azoïques de la forme

$$\overline{R} - \underset{\underset{Az^2C^6H^5,}{|}}{CH} - \overline{R'}$$

ne puissent exister et qu'aussitôt formés ils se transposent

(1) *Ann. Chem.*, t. CCXLVII, p. 190.

(2) *Deut. Chem., Ges.*, t. XVII, p. 1928.

(3) M. de Pechmann est porté à croire qu'il n'y a rien d'improbable à ce que ces dérivés soient également des hydrazones. (*Deut. Chem. Ges.*, t. XXV, p. 3197).

en leurs isomères les hydrazones

$$\begin{array}{c} R - C - R \\ \Vert \\ Az.AzHC^6H^5. \end{array}$$

Ce qui contribuait, dans une certaine mesure, à confirmer cette règle, c'est l'impossibilité dans laquelle on s'est trouvé de faire réagir du chlorure de diazobenzène sur des corps de la forme

$$\overline{R} - \overset{R}{\overset{/}{CH}} - \overline{R'},$$

sans déterminer une rupture de la molécule.

MM. Japp et Klingemann [1] ont en effet montré qu'en faisant agir le chlorure de diazobenzène sur les éthers acétoacétiques alcoylés, la réaction se passe suivant l'équation

$$CH^3.\overset{R}{\overset{/}{C}}O.CH - CO^2C^2H^5 + C^6H^5Az^2OH$$
$$= C^2H^5 - CO^2.\overset{R}{\overset{/}{C}} = Az.AzH.C^6H^5 + C^2H^4O^2,$$

c'est-à-dire qu'il se forme une hydrazone d'un acide cétonique (1-2) et de l'acide acétique.

Fait-on au contraire agir le composé diazoïque sur les acides alcoylacétoacétiques, il y a départ d'acide carbonique et production d'hydrazone de dicétone 1-2.

$$CH^3.CO.\overset{R}{\overset{/}{C}}H - COOH + C^6H^5Az^2OH$$
$$= CO^2 + CH^3.CO.\overset{R}{\overset{/}{C}} = Az.AzHC^6H^5.$$

Les recherches de M. Haller [2] sur les éthers benzène-

---

[1] *Ann. Chem.*, t. CCXLVII, p. 190.
[2] *Comptes rendus*, t. CVI, p. 1171; t. CVIII, p. 1116.

azocyanacétiques et plus tard sur la benzèneazocyanacétophénone, puis celles faites vers la même époque par MM. C. Beyer et L. Claisen (¹) sur l'aldéhyde benzèneazoacétoacétique et analogues, semblèrent montrer qu'il peut exister des dérivés azoïques de la forme

$$\overline{R} - \underset{\substack{|\\ Az^2 C^6 H^5.}}{CH} - \overline{R'}$$

Les éthers benzène, méthylbenzèneazocyanacétiques

$$C^6H^5.Az^2.CH\begin{cases} CAz \\ CO^2R \end{cases} \qquad C^6H^4\begin{cases} CH^3 \\ Az^2CH\begin{cases} CO^2R \\ CAz; \end{cases} \end{cases}$$

La benzèneazocyanacétophone

$$C^6H^5Az^2CH\begin{cases} CAz \\ COC^6H^5; \end{cases}$$

L'aldéhyde benzèneazoacétoacétique

$$C^6H^5Az^2CH\begin{cases} CHO \\ COCH^3; \end{cases}$$

La benzèneazoacétylacétone

$$C^6H^5Az^2CH\begin{cases} COCH^3 \\ COCH^3; \end{cases}$$

Le benzèneazodibenzoylméthane

$$C^6H^5Az^2CH\begin{cases} COC^6H^5 \\ COC^6H^5 \end{cases}$$

ont un caractère faiblement acide et sont solubles dans les alcalis. On pourrait expliquer cette solubilité par l'accu-

(¹) *Deut. Chem. Gesells*, t. XXI, p. 1697.

mulation dans le méthane de radicaux négatifs parmi lesquels on rangerait également le groupe Az = Az. Mais on a démontré depuis que de véritables hydrazones comme celle de l'aldéhyde pyruvique ([1])

$$C^6H^5AzHAz = CH.COCH^3,$$

celle de l'éther dinitrophénylglyoxylique ([2])

$$C^6H^3 - C \begin{cases} COOC^2H^5 \\ AzAzHC^6H^5 \end{cases}, \quad C^6H^3 \text{ portant } (AzO^2)^2$$

sont solubles dans les alcalis. Il s'ensuit que cette solubilité ne peut être considérée comme une preuve à l'appui des formules azoïques. Enfin les beaux travaux de M. Pechmann ([3]), d'une part, et de MM. Bamberger et E. Wheelwright ([4]), d'autre part, semblent montrer que tous les corps de la série aliphatique ayant pour formule

$$\begin{array}{c} R - CH - R \\ | \\ Az^2C^6H^5 \end{array}$$

et que l'on considérait comme des corps azoïques, sont de véritables hydrazones

$$\begin{array}{l} R - C - R \\ \quad\;\; \| \\ \quad\;\; Az - AzHC^6H^5 \end{array}$$

R pouvant être ($CO, CO^2H, CO^2C^2H^5$, etc.) ([5]).

([1]) V. Meyer, *D. Chem. Ges.*, t. XXI, p. 2121.

([2]) V. Meyer, *ibid.*, t. XXII, p. 320.

([3]) *D. Chem. Ges.*, t. XXV, p. 3180.

([4]) *Ibid.*, t. XXV, p. 3201.

([5]) M. de Pechmann (*loc. cit.*) considère les éthers benzèneazocyanacétiques également comme des hydrazones. M. Haller, en reprenant l'étude de ces éthers, a constaté qu'ils subissaient une transformation

En résumé : de ce qui précède il semble résulter que l'introduction d'un radical diazoïque dans les groupements

$$\overline{R}-\overset{\diagup R}{CH}-R'$$

détermine toujours une élimination d'un des radicaux R ($CO^2H, CO^2\overset{+}{R}, CO\overset{+}{R}$) avec production simultanée d'une hydrazone. Cette réaction se retrouve même avec le formylcamphre. Quand on traite le dérivé sodé de ce composé par du chlorure de diazobenzène, on obtient, non pas du benzèneazoformylcamphre, mais de l'acide formique et une hydrazone, identique à celle qui se produit quand on soumet la camphoquinone à l'action de la phénylhydrazine [1]

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l}CH\,CHO\\ |\\ CO\end{array}\right. + C^6H^5Az^2OH = C^8H^{14}-C$$
$$= Az - Az\,HC^6H^5 + CH^2O^2.$$

Le processus observé dans le traitement des éthers camphocarboniques et du camphre cyané par du chlorure de diazobenzène s'écarte donc notablement de ce qui a été exposé plus haut. Ces molécules renferment respectivement les groupements

$$\left\langle\begin{array}{l}CH\diagup^{C\,Az}\\ |\\ CO\end{array}\right. , \qquad \left\langle\begin{array}{l}CH\diagup^{CO^2R}\\ |\\ CO\end{array}\right.$$

qui rentrent dans la forme générale

$$\overline{R}-\overset{\diagup R}{CH}-\overline{R'}$$

---

moléculaire sans changer de composition. Il est porté à croire que ces composés sont en effet de véritables hydrazones qui peuvent exister sous deux modifications stéréoisomériques (Communication particulière).

[1] Bischop, *Dissert. inaug.* Munich, 1890.

et toutes deux se combinent au diazobenzène sans qu'il y ait élimination simultanée d'un des éléments négatifs.

Nous adopterons donc pour les dérivés azoïques préparés avec le camphre cyané la formule

$$C^8H^{14}\left\langle \begin{array}{l} C\left\langle \begin{array}{l} Az^2R \\ CAz \end{array}\right. \\ | \\ CO \end{array}\right.$$

analogue à celle adoptée provisoirement par M. Haller pour ses éthers diazobenzènecamphocarboniques.

Benzèneazocyanocamphre : $C^8H^{14}\left\langle \begin{array}{l} C\left\langle \begin{array}{l} CAz \\ Az^2C^6H^5 \end{array}\right. \\ | \\ CO \end{array}\right.$.

Pour la préparation de ce composé, on s'est servi des liqueurs suivantes :

1re liqueur : 1000cc renferment 1 molécule d'aniline et 2 molécules d'acide chlorhydrique.

2e liqueur : 1000cc renferment 1 molécule d'azotite de sodium.

On a pris 17gr,7 ($\frac{1}{10}$ de molécule) de camphre cyané qu'on a dissous dans la quantité théorique de potasse alcoolique.

Dans un vase à précipité, on introduit 100cc de la solution de chlorhydrate d'aniline; 200cc à 300cc d'eau et de la glace pilée. Dans le mélange maintenu à 0°, on introduit peu à peu 100cc de la liqueur d'azotite. On verse ensuite par petites portions, et en agitant constamment, la solution de camphre cyanopotassé.

On obtient un corps jaune, d'abord visqueux, qui se solidifie complètement au bout de peu de temps. On essore à la trompe et l'on fait dissoudre dans de l'éther bouillant. Il se dépose par refroidissement de petites aiguilles jaunes

fondant à 155° en se décomposant. Ce corps est très soluble à froid dans le benzène, peu soluble dans l'éther, un peu plus soluble dans l'alcool. Le dosage de carbone et d'hydrogène n'a été fait que pour l'orthotoluèneazocyanocamphre. Pour les autres, on s'est borné au dosage d'azote.

Dosage d'azote.

		Calculé pour $C^{17}H^{19}OAz^3$.
Poids de la substance.............	0,234	»
Vol. d'Az, temp. 14°, pression 734...	30cc,8	»
Soit Az pour 100..................	14,94	14,73

Orthotoluèneazocyanocamphre : $C^8H^{14}\left\langle \begin{array}{l} C \left\langle \begin{array}{l} CAz \\ Az^2\,C^7H^7 \end{array}\right. \\ | \\ CO \end{array}\right.$.

Ce composé se prépare comme le précédent, en remplaçant l'aniline par l'orthotoluidine. Il se présente sous la forme de petites aiguilles jaunes fondant à 140° en subissant une décomposition. Il est plus soluble dans l'éther que son homologue inférieur.

Le benzène le dissout très bien à froid.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

		Calculé pour $C^{18}H^{21}OAz^3$.
Poids de la substance...........	0,2109	»
Trouvé : CO^2..................	0,5675	»
» H^2O^2.................	0,1412	»
Soit C pour 100	73,37	73,21
Soit H pour 100..	7,43	7,11

Dosage d'azote

Poids de la substance...........	0,2363	»
Vol. Az, temp. 11°, pression 754...	29cc,4	»
Soit Az pour 100................	14,63	14,23

Paratoluèneazocyanocamphre : $C^8H^{14} \langle \overset{CAz}{\underset{CO}{C|}} \rangle Az^2C^7H^7$.

Ce corps, qui se prépare comme les deux précédents, se présente sous le même aspect. Comme solubilité, il tient l'intermédiaire entre le dérivé azobenzénique et le dérivé orthoazotoluénique. Il fond à 137°.

Dosage d'azote.

		Calculé pour $C^{18}H^{21}OAz^3$.
Poids de la substance..........	0,247	»
Vol. Az, temp. 14°, pression 742..	29cc,9	»
Soit Az p. 100.................	14,26	14,23

ACTION DE LA POTASSE ALCOOLIQUE SUR LES AZOIQUES PRÉCÉDENTS.

Acide benzèneazohydroxycamphocarbamique :

$$C^8H^{14} \begin{cases} CH \begin{cases} Az^2C^6H^5 \\ CO\,AzH^2 \end{cases} \\ COOH \end{cases}$$

On a soumis ces trois azoïques à l'action de la potasse alcoolique. La quantité de potasse et le poids d'azoïque ont d'abord été pris à molécules égales. On a remarqué ensuite qu'un excès de potasse ne change pas la réaction.

Après dix minutes environ d'ébullition, on traite par l'eau qui ne donne qu'un léger louche avec une faible fluorescence verte. La liqueur filtrée est traitée par de l'acide sulfurique étendu qui précipite un corps volumineux, soluble dans le carbonate de sodium. En opérant ainsi, on obtient quelquefois un corps à demi résineux s'étirant en longs fils. Il suffit, pour lui donner l'appa-

rence d'un véritable précipité, de le redissoudre dans le carbonate de sodium et de le reprécipiter de nouveau. On essore à la trompe et on lave à l'eau distillée; on met dessécher dans le vide au-dessus de l'acide sulfurique. On obtient ainsi un corps très léger, légèrement jaunâtre qu'on n'a pas pu faire cristalliser. Il est très soluble à froid dans l'éther, l'alcool, le benzène; insoluble dans l'éther de pétrole. L'évaporation de ses solutions donne une matière visqueuse qui à la longue se solidifie complètement en restant transparente.

On a essayé la purification de cet acide de la manière suivante :

On l'a dissous à chaud dans le carbonate de sodium.

Par refroidissement, le sel sodique se dépose; on l'essore, on le redissout dans le carbonate de sodium, on le précipite de nouveau et l'on recommence cette même opération trois ou quatre fois.

Tous les dérivés azoïques du cyanocamphre étudiés par nous se comportent ainsi à l'égard de la potasse. Ils ont tous le même aspect et paraissent avoir les mêmes propriétés. Faute de matière, nous n'avons soumis à l'analyse que l'acide obtenu avec l'orthométhylbenzèneazocyanocamphre.

Dosage du carbone et de l'hydrogène.

	I.	II.	Calculé pour $C^{18}H^{25}O^3Az^3$.
Poids de la substance.....	0,1775	0,1568	»
Trouvé : CO^2.............	0,4183	0,3685	»
» H^2O.............	0,125	0,113	»
Soit C pour 100...........	64,26	64,87	65,25
Soit H pour 100	7,82	8,00	7,55

Dosage d'azote.

Poids de la substance..............	0,1613	»
Vol. Az. Temp. 10°, pression 744.....	17^{cc},8	»
Soit Az pour 100..................	12,87	12,68

Sel de sodium : $C^{18}H^{24}NaO^3Az^3$.

Nous avons réussi à obtenir le sel de sodium cristallisé.

On dissout l'acide dans le carbonate de sodium; on évapore à siccité et l'on reprend par l'alcool bouillant.

Par refroidissement il se dépose de fines aiguilles nacrées et jaunâtres.

Dosage du sodium.

		Calculé pour $C^{18}H^{24}NaO^3Az^3$.
Poids de la substance...........	0,435	»
Trouvé : Na^2SO^4................	0,0982	»
Soit Na pour 100...............	6,71	6,51

Sel d'argent : $C^{18}H^{24}AgO^3Az^3$.

Ce sel s'obtient par double décomposition entre le sel de sodium et l'azotate d'argent. C'est un corps jaunâtre brunissant à la lumière.

Dosage d'argent.

	I.	II.	Théorie.
Poids de la substance..	0,3214	0,4312	»
Trouvé : Ag métallique.	0,0797	0,1073	»
Soit Ag pour 100......	24,80	24,92	24,65

Il serait prématuré de donner une formule de constitution de cet acide. Toutefois, en nous reportant à ce qui se passe avec le camphre cyané, nous pouvons supposer que l'introduction du groupe négatif Az^2 dans la molécule cyanocamphre contribue davantage encore à la rupture du noyau à l'endroit où se trouvent accumulés les radicaux négatifs. Cette rupture serait, dans ce cas, accompagnée d'une double hydratation, ainsi que l'indique l'équa-

tion suivante :

$$C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} C\left\langle\begin{array}{l} Az^2C^7H^7 \\ CAz \end{array}\right. \\ | \\ CO \end{array}\right. + 2H^2O = C^8H^{14}\left\langle\begin{array}{l} CH\left\langle\begin{array}{l} Az^2C^7H^7 \\ CO\,AzH^2 \end{array}\right. \\ COOH \end{array}\right.$$

Cet acide peut donc être appelé *acide orthométhylbenzèneazohydroxycamphocarbamique.*

Dans un prochain Mémoire, nous étudierons les dérivés de l'éther camphocarbamique.

SUR LA CHALEUR DE COMBUSTION DES PRINCIPAUX GAZ HYDROCARBONÉS;

PAR MM. BERTHELOT ET MATIGNON.

---

1. La chaleur de combustion des gaz hydrocarbonés a été mesurée par Dulong, Andrews, Favre et Silbermann, Berthelot et Thomsen, à plusieurs reprises, et a donné lieu à des déterminations voisines les unes des autres; mais avec des différences de quelques centièmes, dont la cause est due en partie à la pureté inégale des gaz, en partie aux méthodes d'expérimentation.

L'emploi de l'oxygène comprimé, dans la bombe calorimétrique, ayant apporté dans ces dernières méthodes un perfectionnement considérable, nous avons cru devoir reprendre la mesure de la chaleur de combustion des principaux gaz, en opérant avec le plus grand soin. Nous allons donner, sans discussion, nos résultats, que nous regardons comme les plus exacts qui aient été obtenus.

2. Le mode d'opérer est facile à décrire et signalé dans

le *Traité pratique de Calorimétrie chimique*, publié récemment par l'un de nous. En voici le résumé.

On fait le vide à deux ou trois reprises dans la bombe, en y laissant arriver chaque fois le gaz combustible humide, aussi pur que possible, préparé à l'avance et puisé dans un grand récipient sur la cuve à mercure. Le volume du gaz est connu, d'après la mesure exacte de la capacité de la bombe : celle-ci d'ailleurs est évaluée par des pesées, la bombe étant pesée tour à tour pleine d'air, puis remplie d'eau, avec les précautions ordinaires.

Quant à la température du gaz, elle est connue très exactement, la bombe étant immergée dans un vase rempli d'eau.

On prend soin de la remplir de gaz combustible, sous une pression un peu supérieure à la pression atmosphérique. Quand l'appareil est en équilibre de température avec l'eau qui l'entoure, on desserre un instant le robinet, en opérant très lentement, de façon à mettre le gaz intérieur en équilibre de pression avec l'atmosphère, sans variation sensible de température. La pression du gaz est ainsi connue avec précision.

Cela fait, on refoule dans la bombe de l'oxygène comprimé, en proportion un peu supérieure à celle qui serait nécessaire pour une combustion théorique : ce qui se fait avec le concours d'un manomètre spécial, divisé en dixièmes d'atmosphère et interposé en dérivation sur le trajet de l'oxygène.

On place alors la bombe dans le calorimètre ; au bout du temps voulu, on enflamme le gaz ; on mesure la chaleur dégagée.

Comme contrôle, on extrait les gaz brûlés de la bombe et on les dirige à travers un appareil, destiné à absorber l'acide carbonique. En opérant à l'aide d'une série de vides partiels, combinés avec des rentrées d'air purifié, on arrive à ab-

sorber tout l'acide carbonique : ce que l'on vérifie soigneusement par les pesées successives de l'appareil absorbant. Pendant les extractions (sauf la première), on a soin de s'arranger de façon que la pression intérieure soit toujours maintenue *au-dessous* de la pression atmosphérique ; ce qui rend impossible toute perte par les joints. L'opération est un peu longue pour arriver à extraire jusqu'aux dernières traces d'acide carbonique : ce qui est indispensable.

On obtient par là, en opérant sur les gaz hydrocarbonés, deux données indépendantes, savoir : le volume du gaz initial et le poids de l'acide carbonique produit ; lesquelles doivent concorder. C'est un contrôle essentiel.

3. Dans les essais industriels, on peut rendre l'expérience beaucoup plus rapide, en remplissant la bombe, pourvue à cet effet d'une double tubulure, au moyen d'un courant du gaz étudié, dont on dispose en général en quantités considérables. Elle doit être plongée dans de l'eau, à température connue. On la ferme sous la pression atmosphérique ; puis on y refoule l'oxygène et l'on procède à la combustion dans le calorimètre ; sans se préoccuper du dosage ultérieur de l'acide carbonique, qui serait assez long.

On obtient ainsi, en quelques minutes, le pouvoir calorimétrique du gaz, sous un volume connu : donnée capitale pour beaucoup d'usages. Cette manière de procéder avec la bombe calorimétrique est simple et expéditive.

Mais, dans une recherche scientifique, il convient de pousser plus loin la précision et les vérifications.

Nous avons opéré sur les gaz suivants :

Hydrogène, oxyde de carbone, éthylène, éthane, propane, allylène, propylène et son isomère, le triméthylène.

Quant au formène et à l'acétylène, il nous a paru inutile de répéter les mesures faites il y a treize ans avec la bombe par l'un de nous.

I. — HYDROGÈNE : $H^2 = 2$:

$$H^2 + O = H^2O \text{ liquide.}$$

Voici les données :

Première expérience :

$V = 301^{cc},0$
$T = 9^{\circ},2$
$H = 757^{mm},3$

Marche de la température.		Corrections calorimétriques.			
Avant...	10°,607			$\Delta_1\theta =$	$+0^{\circ},374$
1 minute	608			Correction de température =	$-0,004$
2 »	609			$\Delta\theta =$	$0^{\circ},370$
3 »	610			$\Sigma\mu =$	2400
4 »	»			$Q_1 =$	$888^{cal},0$
5 »	612				
Inflammation.					
6 minutes.	940	Pour le fer..	3,0		$5^{cal},8$
7 »	978	Pour AzO^3H	2,8		
8 »	984				
9 »	986		$5^{cal},8$		$Q = 882^{cal},2$
Période finale.					
10 minutes.	987				
11 »	988				
12 »	»				
13 »	990				

Poids de l'hydrogène.

(La tension de la vapeur d'eau à $9°,2 = 8^{mm},8$)

$$P = 0^{gr},02558$$

Chaleur de combustion, pour la molécule d'hydrogène, $H^2 = 2$:

$$\frac{882,2 \times 2}{0,02558} = 68^{Cal},9 \text{ à volume constant.}$$

Deuxième expérience :

$V = 301^{cc},0$
$T = 7°,6$
$H = 761^{mm}$

Marche de la température (par minute).	Corrections calorimétriques.		
			$\Delta\theta = 0°,363$
			Correction nulle
			$M = 2400$
$10°,875$			$Q_1 = 871^{cal},2$
877			
877			
Inflammation.			
11,200			
234	Pour le fer...	4^{cal}	$6^{cal},4$
236	Pour Az O³H.	2,4	
240		$6^{cal},4$	$Q = 864^{cal},8$
Période finale.			
240			
240			
240			

Poids de l'hydrogène.

$$P = 0^{gr},02591$$

Chaleur de combustion, pour H^2 : $\dfrac{864,8 \times 2}{0,02591} = 66^{Cal},8$

Troisième expérience :

$V = 301^{cc}$
$T = 10°,8$
$H = 758^{mm},2$

Marche de la température (par minute).		
10°,375		$\Delta\theta = 0°,363$
375		$M = 2400$
375		$Q_1 = 871^{cal},2$
Inflammation.	Corrections calori-métriques.	
670	Pour le fer... 3	$5^{cal},7$
734	Pour AzO^3H. 2,7	
738	$5^{cal},7$	$Q = 865^{cal},5$
Période finale.		
738		
738		

Poids de l'hydrogène.

$P = 0^{gr},02549$

Chaleur de combustion pour H^2 : $\frac{865,5 \times 2}{0,02549} = 67^{Cal},9.$

Quatrième expérience :

$V = 301^{cc}$
$T = 9°,3$
$H = 756^{mm},5$

Marche de la température (par minute).		
10°,503		$\Delta\theta = 0°,365$
504		$M = 2400$
504		$Q_1 = 876^{cal},0$
504	Corrections calori-métriques.	
Inflammation.		
820	Pour le fer... 3	$5^{cal},0$
861	Pour AzO^3H. 2	
867	5^{cal}	$Q = 871^{cal}$
869		
Période finale.		
869		
869		

Poids de l'hydrogène.

$$P = 0^{gr},02555$$

Chaleur de combustion par molécule : $\frac{871 \times 2}{0,02555} = 68^{Cal},2.$

Moyenne générale.

Chaleur de combustion de la molécule d'hydrogène, à volume constant :

	Cal
Première expérience......	68,9
Deuxième expérience.....	66,8
Troisième expérience.....	67,9
Quatrième expérience	68,2
Moyenne	67,95

Nous avons donné tous nos résultats. Mais les deux dernières expériences méritent le plus de confiance, ayant été mieux conduites : leur moyenne est $68^{Cal},15$ et elle nous paraît devoir être adoptée de préférence.

La correction pour passer à la chaleur de combustion à pression constante (la température moyenne de ces expériences étant 10°) est (1)

$$+ 0^{Cal},84;$$

ce qui donne

$$68^{Cal},95 \text{ à pression constante.}$$

Ce nombre se confond avec la valeur 69^{Cal}, que nous avions adoptée jusqu'ici.

(1) *Essai de Mécanique chimique*, t. I, p. 115.

II. — OXYDE DE CARBONE : $CO = 28$.

$$CO + O = CO^2.$$

Première expérience :

Marche de température (par minute).		
11°,089		$\Delta\theta = 0°,345$
090		Correction de température nulle.
090		M = 2400
Inflammation.	Chaleur dégagée.	$Q_1 = 828^{cal}$
11,400	Corrections calorimétriques.	
436		
Période finale.	Pour le fer... 2,2	5^{cal}
435	Pour AzO^3H. 2,8	
435		$Q = 823^{cal}$
435		

Dosage de l'acide carbonique formé, par pesées .... $0^{gr},5274$

Chaleur dégagée par molécule de CO, en la calculant d'après le poids de l'acide carbonique recueilli .... $= 68^{Cal},6$

Deuxième expérience :

Nous supprimerons le détail des températures, etc.

$$Q = 842^{cal},2$$

Dosage de l'acide carbonique .... $0^{gr},5473$
Chaleur dégagée, par molécule de CO : $67^{Cal},7$

Troisième expérience :

$$Q = 835^{cal}$$

Dosage de l'acide carbonique formé. $= 0^{gr},5447$
Chaleur dégagée par molécule de CO : $67^{Cal},5$

Moyenne générale.

Première expérience...............	68,6
Deuxième expérience..............	67,7
Troisième expérience..............	67,5
Moyenne, à volume constant...	$67^{Cal},9$;

d'où résulte, à pression constante : $68^{Cal},2$.

L'un de nous avait donné précédemment :

	Cal
Par combustion ordinaire (ce *Recueil*, 5e sér., t. XIII, p. 13; 1878).	68,17
Par détonation (*Id.*, t. XX, p. 260; 1880)........................	68,28
Moyenne.	$68^{Cal},22$

Il y a concordance parfaite.

On déduit de cette valeur la chaleur de formation de l'oxyde de carbone par les éléments :

$$C\,(\text{diamant}) + O = CO : + 26^{Cal},1$$

en admettant

$$C\ \text{diamant} + O^2 = CO^2 : + 94^{Cal},3;$$

d'après les expériences de MM. Berthelot et Petit (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XVIII, p. 99).

III. — Formène : $CH^4 = 16$.

$$CH^4 + O^4 = CO^2 + H^2O\ \text{liquide}.$$

Nous maintenons la détermination publiée par l'un de nous en 1881 : $213^{Cal},5$ à pression constante.

On en déduit la chaleur de formation du formène par les éléments :

$$C\,(\text{diamant}) + H^4 = CH^4 : + 18^{Cal},7.$$

IV. — Acétylène : $C^2H^2 = 26$.

$$C^2H^2 + O^5 = 2CO^2 + H^2O \text{ liquide.}$$

L'un de nous a déjà fait trois déterminations de cette chaleur de combustion, par trois méthodes différentes. Il a obtenu :

Par combustion ordinaire, à pression constante.	$+317^{Cal},5$
Par voie humide (combustion au moyen du permanganate de potasse, rendu tour à tour alcalin et acide)........................... ...	$+321,0$
Au moyen de la bombe calorimétrique.........	$+315,7$

Le dernier chiffre nous paraît le plus exact; nous l'adopterons. On en déduit :

Formation de l'acétylène par les éléments :

$$C^2 \text{(diamant)} + H^2 = C^2H^2 : -58^{Cal},1.$$

IV. — Éthylène : $C^2H^4 = 28$.

$$C^2H^4 + O^6 = 2CO^2 + 2H^2O \text{ liquide.}$$

Première expérience :

$T = 16°,8$
$H = 768^{mm},2$

Marche des températures (par minute).		
Période initiale.		$\Delta_1\theta = 1°,789$
13°,000	Correction de température	$+ 0,025$
000		$\Delta\theta = 1°,814$
000		$M = 2400$
Inflammation.		$Q_1 = 4353^{cal},6$
14,660	Corrections calorimétriques.	
790	Pour le fer... $3^{cal},4$	
794	Pour AzO³H. 7,8	$11^{cal},2$
789	11,2	$Q = 4342^{cal},4$
Période finale.		
782		
775		
760		

Dosage de CO^2 = $1^{gr},1273$

Chaleur de combustion moléculaire, calculée en partant du poids de CO^2..... = $341^{Cal},5$

Chaleur de combustion, le poids du gaz étant calculé d'après le volume initial : = $339^{Cal},5$

Deuxième expérience : Nous supprimons les détails, qui sont tout semblables aux précédents.

Chaleur de combustion, d'après le poids de CO^2 = $339^{Cal},7$
» d'après le volume du gaz initial = $341^{Cal},1$

Troisième expérience :

Chaleur de combustion, d'après le poids de CO^2 = $339^{Cal},4$
» d'après le volume initial = $339^{Cal},0$

Moyenne générale.

	D'après le poids de CO^2.	D'après le volume du gaz.	
	Cal	Cal	
Première expérience....	341,5	339,5	à volume constant.
Deuxième expérience....	339,7	341,1	
Troisième expérience....	339,4	339,0	
Moyenne..........	340,2	339,9	

A pression constante, la correction est + $1^{Cal},1$; ce qui fait : $341^{Cal},3$ d'après le poids de CO^2; et $341^{Cal},0$ d'après le volume initial.

Moyenne générale.............. $341^{Cal},1$

L'un de nous avait obtenu en 1881 : $341^{Cal},4$ dans la bombe. L'accord est complet.

On en déduit la formation de l'éthylène par les éléments :

$$C^2 \text{ (diamant)} + H^4 = C^2H^4 : -14^{Cal},6.$$

V. — Éthane C^2H^6.

$$C^2H^6 + O^7 = 2CO^2 + 3H^2O \text{ liquide.}$$

Préparé par électrolyse.

Première expérience :

Marche des températures (par minute).		
Période initiale.		$\Delta_1\theta =$ 1°,827
11°,369		Correction de température = + 0,027
370		$\Delta\theta =$ 1,854
370		$Q_1 = 4449^{cal},6$
371	Corrections calori-métriques.	
Inflammation.		
12°,950	Pour le fer.... 3,4	$15^{cal},9$
13,200	Pour AzO^3H.. 12,5	
205		
198	$15^{cal},9$	$Q = 4443^{cal},7$
Période finale.		
13°,189		
181		
174		
165		

Dosage de CO^2................. $1^{gr},0500$

Chaleur dégagée par molécule.. $371^{Cal},5$ à volume constant.

Deuxième expérience :

Période initiale.		$\Delta_1\theta = 1°,797$
11°,612		Correc. = 0,024
613		$\Delta\theta = 1,821$
614		M = 2,400
615		$Q_1 = 4370^{cal},4$
Inflammation.		
13,200		
424	Corrections calori-métriques.	
416		
412		
Période finale.	Fer.......... 3,4	$14^{cal},6$
406	AzO^3H....... 11,2	
397	14,6	$Q = 4355^{cal},8$
390		
385		
378		

Dosage de CO^2.............. $1^{gr},0342$

Chaleur dégagée par molécule.... $370^{Cal},6$ à volume constant.

Troisième expérience :

On supprime les détails.

Chaleur dégagée par molécule, d'après le poids de CO^2 :

$370^{Cal},5$ à volume constant.

Moyenne générale.

	Cal
Première expérience..............	371,5
Deuxième expérience..............	370,6
Troisième expérience..............	370,5
Moyenne.......	$370^{Cal},9$ à v. c.

Pour passer à pression constante on ajoute

$$+1^{Cal},4,$$

ce qui fait

$372^{Cal},3$ à pression constante.

Ce nombre doit être substitué à celui que nous avons donné autrefois, qui est trop fort, en raison d'une impureté résultant de la préparation et que nous avons reconnue depuis. Il en résulte, pour la formation par les éléments,

$$C^2\text{(diamant)} + H^6 = C^2H^6 \ldots\ldots + 23^{Cal},3$$

Nous exposerons plus brièvement les résultats obtenus avec les autres carbures d'hydrogène, la marche des expériences et des calculs étant exactement la même.

VI. — PROPANE : $C^3H^8 = 44$.

$$C^3H^8 + 5O^2 = 3CO^2 + 4H^2O \text{ liquide.}$$

Préparé par l'iodure d'isopropyle, le zinc et l'acide chlorhydrique étendu. On n'a pas réussi à l'obtenir exempt d'hydrogène; il en contenait environ $\frac{1}{5}$ de son volume, dont il a été tenu compte.

Trois combustions, vers 17°, calculées d'après le poids de CO^2, ont fourni $527^{Cal},3$; 525,1 ; 527,8.

Moyenne : $526^{Cal},7$ à volume constant.

On en déduit : $528^{Cal},4$ à pression constante.

Formation du propane par les éléments :

$$C^3 (\text{diamant}) + H^8 = C^3H^8 : + 30^{Cal},5$$

VII. — Allylène : $C^3H^4 = 40$.

$$C^3H^4 + 4O^2 = 3CO^2 + 2H^2O \text{ liquide.}$$

Ce gaz a été préparé avec le dérivé chlorhydrique de l'acétone, traité en vase scellé par la potasse alcoolique. Il est d'une purification malaisée et il peut être difficilement obtenu exempt de chlore, corps que l'on serait exposé à compter comme acide carbonique dans les dosages par la potasse, si l'on n'y prenait garde. Les résultats, dans les meilleures conditions que nous ayons pu réaliser, sont les suivants.

Trois combustions vers 15° ont fourni : $469^{Cal},7$; 474,5; 472,4.

Moyenne : $472^{Cal},4$ à volume constant.

D'où résulte $473^{Cal},6$ à pression constante.

Formation de l'allylène par les éléments :

$$C^3 (\text{diam.}) + H^4 = C^3H^4 : - 52^{Cal},6.$$

VIII. — Propylène : $C^3H^6 = 42$.

$$C^3H^6 + O^9 = 3CO^2 + 3H^2O \text{ liquide.}$$

Préparé avec l'iodure d'allyle, le mercure et l'acide chlorhydrique, par notre méthode ordinaire.

Trois combustions, vers 15°.

Calculées d'après le volume du gaz : 498,2; 497,5; 497,5. Moyenne : $497^{Cal},7$ à volume constant.

Calculées d'après le poids de CO^2 : 498,3; . . . ; 498,0. Moyenne : $498^{Cal},15$ à volume constant.

La moyenne générale est : $497^{Cal},9$ à volume constant et $499^{Cal},3$ à pression constante.

Formation du propylène par les éléments :

$$C^3(\text{diam.}) + H^6 = C^3H^6 : -9^{Cal},4.$$

IX. — Triméthylène : $C^3H^6 = 42$.

$$C^3H^6 + O^9 = 3CO^2 + 3H^2O \text{ liquide.}$$

Préparé par le procédé de M. Gustavson, avec le bromure de triméthylène (10^{gr}), la poudre de zinc (12^{gr}) et l'alcool à 75 centièmes (20^{gr} environ); le tout chauffé vers 60°. Le gaz est lavé dans l'eau, puis refroidi à — 18° dans un serpentin et séché sur une longue colonne de potasse solide. Ce gaz était absorbable par SO^4H^2 concentré.

Trois combustions vers 16°, dont la dernière faite avec une nouvelle préparation, ont fourni :

Les résultats étant calculés d'après le volume du gaz,

$$508^{Cal},1; \quad 509,5; \quad 509,0.$$

Moyenne : $508^{Cal},9$ à volume constant.

Les résultats étant calculés d'après le poids de CO^2,

$$505^{Cal},3; \quad 504,9; \quad 506,9.$$

Moyenne : $505^{Cal},6$ à volume constant.

Observons ici que l'on peut déduire de la comparaison de ces deux ordres de données la densité du triméthylène. Or la concordance très approchée des deux résultats montre que la densité du triméthylène répond bien au poids moléculaire C^3H^6. Elle semble d'ailleurs un peu plus forte, dans une proportion voisine d'un demi-centième : nous n'insisterons pas. Mais, en raison de ce léger écart, nous avons préféré adopter le nombre déduit du poids de

l'acide carbonique, soit :

$505^{Cal},6$ à volume constant et $507^{Cal},0$ à pression constante.

Il en résulte pour la

Formation du triméthylène par les éléments :

$$C^3(\text{diam.}) + H^6 = C^3H^6 : -17^{Cal},1.$$

Ces nombres comportent diverses vérifications, qu'il est utile de signaler.

Comparons d'abord les *corps homologues*.

	Chaleur de combustion.		Chaleur de formation.	
Formène : CH^4.........	213,5	158,8	+ 18,7	+ 4,9
Éthane : C^2H^6..........	372,3	156,1	+ 23,3	+ 7,2
Propane : C^3H^8.........	528,4		+ 30,5	
Éthylène : C^2H^4........	341,2	158,1	+ 14,6	+ 5,2
Propylène : C^3H^6.......	499,3		− 9,4	
Triméthylène : C^3H^6....	507,0		− 17,1	
Acétylène : C^2H^2.......	315,5	158,1	− 58,1	+ 5,5
Allylène : C^3H^4........	473,6		− 52,6	

D'après ces nombres, la différence des chaleurs de combustion des carbures homologues est sensiblement constante et voisine de 157^{Cal}, nombre qui représente la différence moyenne des corps homologues, ainsi que M. Berthelot l'a montré en 1865 (*Annales de Chimie et de Physique*, 4e série, t. VI, p. 345). Tous les observateurs subséquents ont confirmé cette conclusion; la valeur absolue du nombre pouvant varier légèrement suivant les séries.

La différence des chaleurs de formation, qui en est corrélative, croît pareillement et à peu près régulièrement, de 5,5 unités environ.

On pourrait donc établir les formules suivantes, applicables aux carbures gazeux de constitution similaire.

	Chaleur de combustion à pression constante.	Chaleur de formation (C diam., H gaz.)
Carbures forméniques : $C^{n+1}H^{2(n+1)+2}$.	$213,5 + 157,5n$	$+18,7 + 5,5n$
Carbures éthyléniques : $C^{n+2}H^{2(n+2)}$..	$341,2 + 157,5n$	$-14,6 + 5,5n$
Carbures acétyléniques : $C^{n+2}H^{2n}$....	$315,5 + 157,5n$	$-58,1 + 5,5n$

Soit maintenant le changement d'un carbure en son hydrure, avec diminution régulière de la capacité de saturation (c'est-à-dire des liaisons).

		Cal
Premier degré....	$C^2H^2 + H^2 = C^2H^4$...............	$+43,5$
	$C^3H^4 + H^2 = C^3H^6$ (propylène)...	$+43,2$
Deuxième degré..	$C^2H^4 + H^2 = C^2H^6$..............	$+37,9$
	$C^3H^6 + H^2 = C^3H^8$...............	$+39,9$

Ce sont encore là des relations très régulières et qui témoignent de la précision des expériences.

On voit, en outre, que la seconde hydrogénation dégage un peu moins de chaleur que la première. Les données sont trop peu nombreuses pour qu'il soit permis de généraliser les relations correspondantes, étant donnée la complexité de constitution croissante des carbures d'hydrogène.

C'est ce que montre tout d'abord l'étude du triméthylène. Ce carbure n'appartient évidemment pas à la série homologue de l'éthylène : aussi les chimistes ont-ils cru devoir le regarder comme répondant au type cyclique

```
CH² — CH²
   \   /
    CH²
```

prévu par les formules atomiques. Mais sa constitution véritable ne paraît pas d'accord avec une semblable formule.

D'après cette formule, en effet, le triméthylène devrait être un carbure relativement saturé, comparable au triacétylène, c'est-à-dire à la benzine, sauf les doubles liai-

sons de cette dernière

$$\begin{array}{c} C^2H^2 = C^2H^2 \\ \diagdown\!\!\diagdown \quad \diagup\!\!\diagup \\ C^2H^2 \end{array}$$

Or la saturation interne, qui répond aux liaisons de la benzine et à la polymérisation expérimentale de l'acétylène, a pour effet de diminuer l'énergie intérieure du système, en proportion considérable; de façon à en réduire la chaleur de combustion, ainsi qu'il a été démontré par l'un de nous, dans son étude thermique comparative de la benzine, du dipropargyle et de l'acétylène.

Le triméthylène, au contraire, a une chaleur de combustion supérieure de $7^{Cal},7$ à son isomère, le propylène normal; c'est-à-dire qu'il possède une énergie interne supérieure. Sa transformation directe en éthers propyliques normaux est également imprévue et peu compatible avec la théorie cyclique. Nous comptons revenir sur l'examen de ce corps.

Mais nous croyons utile de signaler une confirmation indirecte de la chaleur de formation du triméthylène, d'après celle de son dérivé bichloré : nous répondons ainsi à une demande qui nous a été faite l'an dernier par M. Bruhl, lorsqu'il nous adressa un échantillon du triméthylène bichloré de M. Gustavson. D'après nos mesures (*Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXVIII, p. 571),

$$C^3 \text{ diamant} + H^4 + Cl^2 = C^3H^4Cl^2 \text{ liq., dégage..} \quad +4^{Cal},3$$

Pour le corps gazeux, on aurait un chiffre voisin de -3^{Cal}. On déduit de là que la substitution de Cl^2 à H^2, dans le carbure générateur, dégagerait, tous corps gazeux, par équivalent de chlore substitué, environ

$$-3,0 + 17,1 = +14,1;$$

soit

$$+7,05 \times 2.$$

Ce nombre est du même ordre de grandeur que les substitutions opérées, soit dans le formène, soit dans l'acide acétique (1). Par exemple, les substitutions chlorées dans le formène, tous corps gazeux, dégagent pour Cl substitué à H : $+10,3$; Cl^2 à H^2 : $+7,1 \times 2$; Cl^3 à H^3 : $+9,3 \times 3$; Cl^4 substitué à H^4 : $+12,5 \times 4$.

La substitution dans le triméthylène a donc lieu avec la perte d'énergie normale dans la série méthylique; la constitution singulière du triméthylène subsiste dès lors dans ses dérivés.

SUR LE NITROMÉTHANE ET SES HOMOLOGUES;

Par MM. BERTHELOT et MATIGNON.

L'union de l'acide azotique avec les principes organiques donne lieu à deux catégories de composés, les éthers azotiques et les dérivés nitrés.

Ces deux catégories se distinguent radicalement par une propriété essentielle : les premiers sont aptes à régénérer l'alcool et l'acide par simple hydratation; tandis que les seconds ne les reproduisent pas, mais fournissent en général des dérivés où l'azote demeure associé au carbone. Une semblable différence s'explique aisément par la Thermochimie, les éthers azotiques étant formés à partir de leur générateur avec un dégagement de chaleur assez faible et voisin, par exemple, de 6^{Cal} par l'éther éthylazotique; tandis que la nitrobenzine et les corps analogues sont formés depuis l'acide et le générateur hydrocarboné avec un dégagement de chaleur beaucoup plus considérable et voisin de 36^{Cal}. Une si grande perte d'énergie ne saurait être récupérée que dans des condi-

(1) *Annales de Chimie et de Physique*, 6e série, t. XXVIII, p. 570.

tions exceptionnelles, et il arrive, en général, que les réactions engendrent de préférence des composés qui exigent une moindre consommation de chaleur empruntée à des énergies étrangères. Pour préciser, tandis que la reproduction de l'alcool et de l'acide azotique peut être accomplie par la potasse étendue, laquelle restitue au système $+13^{Cal},7$, nombre fort supérieur aux 6^{Cal} perdues; ce réactif, au contraire, ne saurait régénérer l'acide et la benzine, parce qu'il faudrait pour cela rendre au système $+36^{Cal}$, valeur très supérieure à $+13^{Cal},7$.

Ces faits et ces considérations peuvent être soumis à une nouvelle épreuve par l'étude thermochimique des dérivés nitrés des carbures de la série grasse, tels que le nitrométhane et ses homologues.

C'est ce que nous avons fait, en opérant avec la bombe calorimétrique, qui fournit des résultats plus certains que les autres méthodes [1], et en y joignant les mesures des chaleurs spécifiques, des chaleurs de vaporisation et des chaleurs de neutralisation du nitrométhane et de son homologue.

I. — Nitrométhane : CH^3AzO^2.

Le corps avait été distillé à point fixe.

On a opéré la combustion au moyen d'une ampoule à parois mixtes : verre au fond, coton nitrique à la partie supérieure, suivant un artifice déjà décrit.

I. Poids de matière .... $2^{gr},2421$
Coton nitrique .... $0,0237$

L'expérience a lieu sans difficulté.

$\Delta\theta$ .... $2^{\circ},658$

(1) M. Thomsen a déjà mesuré la chaleur de combustion de ces dérivés au moyen de son brûleur universel; mais les excès et erreurs qu'entraîne cet appareil ont été signalés à diverses reprises et par plusieurs expérimentateurs; il nous a paru nécessaire de reprendre les déterminations faites avec son concours.

La dose d'acide azotique formé est du même ordre de petitesse qu'avec les composés exempts d'azote.

Chaleur dégagée .... $6379^{cal},2$

		cal
Corrections :	fer..................	22,4
»	coton nitrique........	53,8
»	AzO^3H étendu.......	22,8
		99,0

Q pour le nitrométhane................ $6280^{cal},2$
Soit pour 1^{gr}.......................... $2801^{cal},0$

II. Une seconde expérience, exécutée avec $2^{gr},3273$, a fourni, toutes corrections faites :

Pour 1^{gr}............................. $2782^{cal},2$
La moyenne est dès lors................ $2791^{cal},6$
Soit, pour 1 molécule.................. 61^{gr}

$CH^3AzO^2 + \frac{3}{2}O = CO^2 + \frac{3}{2}H^2O$ liq. + Az : $+170^{Cal},25$ à v. c.

à pression constante.................... $+169^{Cal},8$

Chaleur spécifique moyenne.

Nous avons trouvé :

I. Entre 23° et 78°........................	0,470
II. Entre 24° et 83°........................	0,472
	0,471

d'où résulte la chaleur spécifique moléculaire moyenne, entre 23° et 80° : 28,75.

Chaleur de vaporisation.

On a opéré sur $9^{gr},80$ environ de substance (poids condensé dans le serpentin). La chaleur totale dégagée, depuis l'état gazeux jusqu'à la température de 22°,0, a été trouvée

Pour le poids moléculaire 61^{gr}........... $+9^{Cal},25$
Dans un second essai, jusqu'à 20°,9....... $+9^{Cal},15$

	Cal
En retranchant du premier nombre le produit de la chaleur spécifique par l'intervalle 99-22, on obtient.....	7,05
En retranchant du second le produit semblable par l'intervalle 99-21, on trouve	6,91
Moyenne......	$6^{Cal},98$

La moyenne représente la chaleur de vaporisation du nitrométhane. On déduit de ces chiffres que la combustion du nitrométhane à 100°, avec formation d'eau liquide, dégage : + 176,3 à p. c.

Si la chaleur spécifique (inconnue) du gaz et du liquide était la même de 99° à 22°, la chaleur de combustion de la vapeur du nitrométhane, à la température ordinaire, devrait être accrue de cette quantité : ce qui la porterait à $+176^{Cal},8$ à p. c.; valeur qui peut être regardée comme suffisamment approchée.

On en conclut :

Formation depuis les éléments :

$$C\ diam. + H^3 + Az + O^2 = CH^3AzO^2\ liq.: +28^{Cal},8;\ gaz: +21^{Cal},8$$

Formation depuis le carbure et l'acide azotique.

$$CH^4\ gaz. + AzO^3H\ liq. = CH^3AzO^2\ liq. + H^2O\ liq. \ldots\ +36^{Cal},7$$

Mais ce nombre n'est pas comparable directement à la chaleur de formation de la nitrobenzine, le carbure étant gazeux et son dérivé liquide. La comparaison réelle répond à

$$CH^4\ gaz + AzO^3H\ liq. = CH^3AzO^2\ gaz + H^2O\ liq. \ldots\ +29^{Cal},7$$

La chaleur de formation du nitrométhane par l'acide azotique est donc un peu plus faible que celle des dérivés nitrés aromatiques : mais elle l'emporte de beaucoup sur celle des éthers azotiques, et l'excès est beaucoup trop fort pour être compensé par la neutralisation de la potasse étendue; aussi celle-ci ne régénère-t-elle pas l'acide azotique.

Il serait intéressant de comparer la chaleur de formation du nitrométhane avec celle de son isomère, l'éther méthylazoteux. Mais ce dernier corps n'a guère été étudié. Si nous admettons qu'il est formé comme les éthers des acides faibles avec une variation d'énergie minime depuis l'acide étendu d'eau, sa chaleur de formation par les éléments serait égale à celle de l'alcool méthylique, accrue de celle de l'acide azoteux étendu, et diminuée de celle de l'eau, soit :

+62,3 pour CH^4O,
+30,5 pour AzO^3H,
—69,0 pour H^2O.

+23,8

En en retranchant —2,0, comme pour les éthers de ce genre, le chiffre obtenu serait tout à fait voisin de la chaleur de formation du nitrométhane; ainsi qu'il arrive d'ordinaire pour les corps isomères : mais les générateurs sont ici différents.

Nous avons cherché à définir davantage la fonction du nitrométhane, en en étudiant la chaleur de neutralisation.

Chaleur de dissolution.

$2^{gr},824$ en présence de 500^{gr} d'eau, à 20°,5.

Chaleur absorbée par 1 molécule .... $-0^{Cal},60$

Chaleur de neutralisation.

Potasse.

	Cal
CH^3AzO^2 (dissous dans 180 p. d'eau) + KOH (1 éq. = 2^{Cal}), à 20°,8	+7,03
CH^3AzO^2 (dissous dans 130 p. d'eau) + KOH (1 éq. = 2^{Cal}), à 20°,8	+7,00
Moyenne......	$+7^{Cal},01$

Baryte.

CH^3AzO^2 (dissous dans 130 p. d'eau) + BaO étendue. $+8^{Cal},9$

Ces nombres sont du même ordre de grandeur que la formation des dérivés potassiques des phénols.

II. — NITRÉTHANE : $C^2H^5AzO^2 = 75$.

Bout à 112°-113°.

Chaleur de combustion.

La combustion a été faite comme pour le nitrométhane. Elle ne donne lieu à aucune remarque spéciale. On a opéré sur 1gr,574 et sur 1gr,507. Ce qui a fourni pour 1gr de matière :

	cal
	4294,0
	4304,6
Moyenne...	4299,3

Soit pour 1 molécule : 75gr.

$$C^2H^5AzO^2 + \frac{9}{2}O = 2CO^2 + \frac{5}{2}H^2O + Az.$$

322Cal,45 à volume constant;
322Cal,3 à pression constante.

Chaleur spécifique.

On a trouvé :

Valeur moyenne entre 99°,5 et 23°,5...	0,451
» entre 91,5 et 23,5...	0,450

Chaleur spécifique moléculaire moyenne, entre 95°,0 et 23°,0 : 33,8

Chaleur de vaporisation.

Chaleur totale, depuis la température de vaporisation :

I. Pour le poids moléculaire, jusqu'à 21°,4.	10Cal,00
II. Jusqu'à 20°,3	9Cal,92

En en retranchant la chaleur cédée dans l'état liquide depuis 112°, on trouve, pour la chaleur de vaporisation :

6,96 et 6,95. Moyenne : 6Cal,90.

On en déduit pour la chaleur de combustion du nitréthane gazeux vers 112°, l'eau étant supposée ramenée à l'état liquide : +329Cal,0 à p. c. La chaleur de com-

bustion du nitréthane gazeux, à la température ordinaire, doit être portée vers $329^{Cal},2$ à pression constante.

La chaleur de combustion du corps liquide surpasse de $153^{Cal},5$ celle du nitrométhane.

Chaleur de formation depuis les éléments.

$$C^2 \text{ diamant} + H^5 + Az + O^2 = C^2H^5AzO^2 \text{ liq.} + 38,8; \text{ gazeux} \ldots\ldots\ldots + 31^{Cal},8$$

Formation depuis le carbure et l'acide azotique.

$$C^2H^6 \text{ gaz} + AzO^3H \text{ liq.} = C^2H^5AzO^2 \text{ liq.} + H^2O \ldots \quad +43,0$$

En ramenant le dérivé nitré au même état gazeux que son générateur :

$$C^2H^6 \text{ gaz} + AzO^3H \text{ liq.} = C^2H^5AzO^2 \text{ gaz} + H^2O. \quad +36^{Cal},0$$

Ces nombres sont un peu plus forts que ceux du nitrométhane. Quoique ces deux corps aient été purifiés avec soin, peut-être peut-on y soupçonner quelque mélange étranger.

Chaleur de neutralisation du nitréthane.

Potasse.

$$C^2H^5AzO^2(1\,p. + 120\,p. \text{ d'eau}) + KOH\,(1\,\text{éq.} = 2^{l}) \ldots \quad +10^{Cal},1$$

Ammoniaque.

La réaction thermique, avec une liqueur aussi diluée, est très faible; mais le thermomètre monte d'une manière lente et continue. On n'a pu exécuter aucune mesure exacte, en raison de ces circonstances.

Au surplus, l'action des alcalis sur cet ordre de dérivés ne paraît pas d'une simplicité aussi grande que sur les acides proprement dits.

En résumé, les dérivés nitrés des carbures forméniques sont formés, à partir de l'acide azotique, avec un dégage-

ment de chaleur comparable à celui de la nitrobenzine et de ses analogues; la grandeur de ce dégagement explique la stabilité de ces composés et la différence fondamentale de leurs réactions avec celles des éthers azotiques.

SUR QUELQUES OBJETS EN CUIVRE, DE DATE TRÈS ANCIENNE, PROVENANT DE LA CHALDÉE;

PAR M. BERTHELOT.

Dans ses fouilles en Chaldée, M. de Sarzec a trouvé des objets de date extrêmement reculée et qui remontent aux origines de l'ancienne Chaldée. Parmi ces objets, il en est qui fournissent de nouveaux documents pour éclaircir la question de l'existence d'un âge de cuivre pur, ayant précédé l'existence du bronze dans l'humanité. On sait, en effet, que le bronze est relativement moderne, sa fabrication étant postérieure à l'existence du commerce de l'étain ([1]).

M. Heuzey, conservateur du Musée du Louvre, a eu l'obligeance de confier à mon examen une figurine votive, représentant un être humain et trouvée dans les fondations d'un édifice très ancien; car il est antérieur aux constructions dont les briques portent le nom du roi Our-Nina, aïeul d'Ennéadou, le roi cité dans l'inscription de la célèbre Stèle des Vautours : il s'agit d'une époque estimée antérieure au XLe siècle avant notre ère. Cette figurine est semblable d'ailleurs à celles qui ont été publiées dans les *Découvertes en Chaldée*, par MM. Sarzec et Heuzey, *Pl. I.* Elles étaient piquées en terre et servaient à supporter des tablettes votives.

Le métal est recouvert d'une épaisse patine et profondément altéré, jusque dans le cœur de la figurine. J'ai fait

([1]) Voir mon *Introduction à la Chimie des Anciens*, p. 225.

l'analyse d'un fragment détaché, pesant quelques grammes. A cette fin, une portion a été dissoute dans l'acide azotique, et l'on a dosé ainsi le cuivre et le chlore : il n'y avait ni argent, ni bismuth, ni étain, ni antimoine, ni zinc, ni magnésie; mais seulement des traces de plomb, d'arsenic et de soufre, ainsi qu'un peu de chaux, à l'état de carbonate.

Une autre portion a été placée dans une nacelle, au sein d'un long tube de verre dur et chauffée d'abord au rouge, au sein d'un courant d'azote, pour doser l'eau préexistante, qui a été pesée séparément.

Il s'est sublimé en même temps une trace de chlorure cuivreux. Cela fait, on a pesé le résidu, puis on l'a chauffé de nouveau dans un courant d'hydrogène, de façon à enlever l'oxygène combiné et à peser l'eau produite, en l'absorbant au moyen de la ponce sulfurique; le gaz chlorhydrique résultant de la réduction d'une petite quantité de chlorure étant entraîné au dehors. On a pesé comme contrôle le résidu métallique. L'opération a été exécutée sur 4^{gr} de matière.

Tout calcul fait, voici les résultats obtenus sur 100 parties :

Cuivre	77,7
Eau	3,9
Oxygène	6,1
Soufre	Traces
Chlore	1,1
Plomb	Traces
Arsenic	Traces
Étain, antimoine	0
Zinc, fer, argent	0
Magnésie	0
Silice	3,9
	92,7
Carbonate de chaux, alumine, etc., matières diverses	7,3

Le métal originaire ne renfermait pas d'étain, et il peut être regardé comme constitué par du cuivre industriellement pur.

La figurine, immergée pendant des siècles dans des eaux saumâtres, avait formé un oxychlorure de cuivre, qui apparaît par places, mêlé de carbonate, à l'état d'efflorescences verdâtres, lesquelles se développent de plus en plus dans une atmosphère humide. Le chlore répondrait à 2 centièmes de cuivre environ, supposé à l'état de chlorure cuivreux, et il reste des doses relatives de cuivre et d'oxygène, répondant à un sous-oxyde : Cu^3O; ou, si l'on aime mieux, à un mélange de cuivre et d'oxyde cuivreux : $Cu + Cu^2O$. Ce sous-oxyde offre un aspect cristallin.

Un tel degré d'oxydation représente le produit de l'altération lente du métal, au bout de six mille ans.

Cette analyse tend à établir qu'à cette époque lointaine on fabriquait les objets d'art en cuivre rouge; l'étain et, par conséquent, le bronze étant encore inconnus. Elle vient à l'appui de celle de la statuette du roi chaldéen Goudéah, que j'ai publiée il y a quelques années ; statuette dont l'époque est postérieure d'ailleurs de plusieurs dynasties à celle de la figurine étudiée dans la présente Note. Le tout est conforme à l'analyse du sceptre du roi égyptien, Pépi I, dans lequel je n'ai trouvé également que du cuivre, sans étain. Le bronze et l'étain ne semblent donc avoir été fabriqués à cette époque lointaine ni en Chaldée, ni en Égypte, c'est-à-dire dans aucun foyer des plus vieilles civilisations.

TABLE DES MATIÈRES,

TOME XXX (6e SÉRIE).

FIN DE LA TABLE DES MATIÈRES DU TOME TRENTIÈME
ET DERNIER DE LA 6e SÉRIE.

19273 Paris. — Imprimerie Gauthier-Villars et fils, quai des Grands-Augustins, 55.

6me SÉRIE. DÉCEMBRE 1893.

ANNALES

DE

CHIMIE ET DE PHYSIQUE,

PAR

MM. BERTHELOT, PASTEUR, FRIEDEL,
MASCART.

SIXIÈME SÉRIE.

DÉCEMBRE 1893. — T. XXX.

PARIS,
G. MASSON, ÉDITEUR,
LIBRAIRE DE L'ACADÉMIE DE MÉDECINE,
Boulevard Saint-Germain
(En face de l'École de Médecine).

IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS ET FILS,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1893

Ce Recueil paraît chaque mois

Les **ANNALES DE CHIMIE ET DE PHYSIQUE** formeront désormais des Séries décennales.

Il sera fait, pour chaque Série, une *Table analytique* spéciale.

La *sixième Série* a commencé avec l'année 1884.

Rien n'est d'ailleurs modifié aux conditions de la publication.

CONDITIONS DE LA SOUSCRIPTION.

Les **Annales de Chimie et de Physique** paraissent *le premier* de chaque mois, avec planches gravées sur cuivre et figures intercalées dans le texte.

Elles forment chaque année 3 volumes in-8°.

L'abonnement ne se fait que pour l'année entière.

Paris..	30 fr.
France et Algérie....................................	34
Union postale...	36
Autres pays ne faisant pas partie de l'Union postale, selon les tarifs.	

AVIS IMPORTANT.

Par suite d'un accord intervenu entre la **Commission des Annales de Chimie** et son Éditeur, M. G. Masson met à la disposition des Savants, des Bibliothèques et autres Établissements publics, un certain nombre de collections de la TROISIÈME SÉRIE DES ANNALES (1841-1863) au prix réduit de **quatre cents francs**, *Tables comprises*, au lieu de 705 francs.

Le prix des collections des *Annales de Chimie* se trouve donc ainsi fixé :

1re Série et 2e Série (*rares*). L'Éditeur en possède quelques exemplaires pour lesquels il traite de gré à gré.

3e Série (1841-1863) *avec les Tables*..................................	400 fr.
4e Série (1864-1873) *avec la Table*..................................	308
5e Série (1874-1883) *avec la Table*..................................	310
6e Série (1884-1893)..................................	300

Le payement peut être fractionné en plusieurs échéances, en s'entendant, à cet effet, avec l'Éditeur.

Prix des Tables vendues séparément :

3e Série (1841-1863) { t. I à XXX, 1 volume....................
{ t. XXXI à LXIX, 1 volume....................

4e Série (1864-1873), 1 volume....................

5e Série (1874-1883), 1 volume....................

TABLE DES MATIÈRES.

DÉCEMBRE 1893.

Paris — Imprimerie GAUTHIER-VILLARS ET FILS, quai des Grands-Augus[tins]